f1812/2

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXV (XXIX)

Fasc. 1–2

1980 APR 3

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1979

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXV (XXIX)

Fasc. 1–2

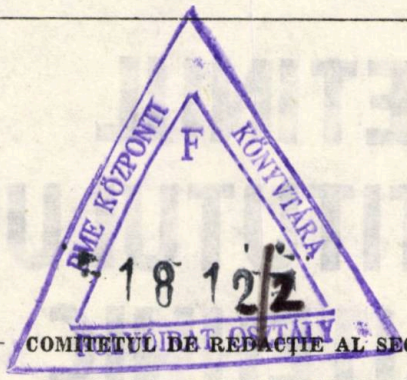
## SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1979

1989

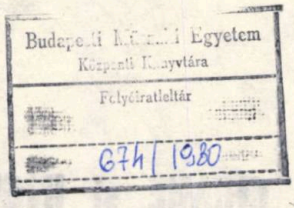
COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. doc. VAL. BLIDARU, prof. dr. doc. N. V. BOȚAN, prof. dr. ing. GH. CAȘLER,
prof. dr. ing. M. GAFIȚANU (președinte), prof. dr. P. MÂLCOMETE,
prof. dr. doc. D. MANGERON, prof. dr. ing. T. SILION,
acad. prof. dr. doc. CR. SIMIONESCU, prof. dr. ing. I. VLAD



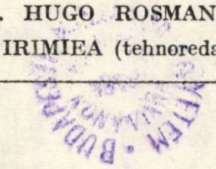

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI
II. CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. ing. N. ASANDEI
Prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU
Prof. dr. doc. RADU TUDOSE




REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
ECATERINA IRIMIEA (tehnoredactor)



BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXV (XXIX), Fasc. 1—2 1979

Secţia II

# CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

## SUMAR

*Pag.*

N. CALU şi N. FOCA, Compoziţia şi stabilitatea complecşilor în sistemul $PdCl_2$—*p*-nitrosodimetilanilină (engl., rez. rom.) . . . . . 9

M. APOSTOLESCU, T. GOLGOŢIU şi V. ŞUNEL, Compuşi noi cu seleniu în moleculă (V) (engl., rez. rom.) . . . . . 15

E. SAVIUC, Studiul polarografic al reacţiilor de oxidare a ionilor de Fe (II) şi Cr (II) complexaţi cu trietanolamină deuterată (engl., rez. rom.) . . . . 23

I. A. SCHNEIDER şi A. ONU, Relaţia vîscozitate — masă moleculară prentru poli(etilentereftalat) (engl., rez. rom.) . . . . . 29

M. FURNICĂ, Determinarea amperometrică a fierului (III) (rom., rez. franc.) 35

GH. CRISTIAN, I. IBĂNESCU şi L. POPOVICI, Mecanismul uscării materialelor (V) (engl., rez. rom.) . . . . . 37

I. ANTONESCU, V. NICU şi M. MACOVEANU, Influenţa descărcărilor electrice asupra procesului catalitic de hidrogenare a alcoolului etilic (franc., rez. rom.) . . . . . 45

N. NAUM, V. ABABI şi F. VITAN, Analiza statistico-matematică a influenţei catalizatorilor zeolitici de tip Y în diferite forme policationice asupra randamentului reacţiei de hidrodeclorurare a unor derivaţi organici cloruraţi (I) (engl., rez. rom.) . . . . . 53

C. CALISTRU, L. IFRIM, C. LEONTE şi AL. SZEP, Stoichiometria procesului de purificare a saramurii de sondă (rom., rez. engl.) . . . . . 59

C. HAGIU, C. CALISTRU şi I. GRIGORIU, Cercetări asupra procesului de reducere a oxizilor de azot din gazele reziduale ale instalaţiilor de obţinere a $HNO_3$ (II) (rom., rez. engl.) . . . . . 71

M. CAPROŞU, M. UNGUREANU, I. DRUŢĂ, N. STAVRI şi M. PETROVANU, Pinadizinium-ilide (XI), (franc., rez. rom.) . . . . . 79

V. ŞUNEL, C. H. BUDEANU, I. MAZILU şi M. APOSTOLESCU, Sinteze de substanţe anticanceroase (XXI), (engl., rez. rom.) . . . . . 85

AL. CAŞCAVAL, Combinaţii organice ale sulfului (X), (germ., rez. rom.) 91

Стр.

C. CIUGUREANU, T. IORGA și M. CIUGUREANU, Aciltiosemicarbazide derivate de la acidul 4-clor-2-hidroxi-benzoic (franc., rez. rom.). . . . . 95

C. H. BUDEANU și I. CIOCOIU, Adiția izocianatului de fenil la anilii benz- și naftotiazolului (rom., rez. franc.) . . . . . 99

GH. LUPUȘOR și V. GORDUZA, Coloranți azoici obținuți prin diazotarea acidului *o*-tolidin-N, N-bis (4-amino-benzen-2-sulfonic) și cuplare cu diferite componente de cuplare (rom., rez. engl.) . . . . . 103

M. NICU, D. FELDMAN și C. AIRINEI, Contribuții la studiul structurii copolimerilor butadienă + α-metilstiren (franc., rez. rom.) . . . . . 109

CL. VASILIU-OPREA și CL. NEGULIANU, Reacții mecano-chimice ale policlorurii de vinil (III) (germ., rez. rom.) . . . . . 115

RECENZII . . . . . 127

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXV (XXIX), Fasc. 1—2 1979

Section II

# CHEMISTRY and CHEMICAL ENGINEERING

## CONTENTS

Pp.

N. CALU and N. FOCA, Composition and Stability of Complexes in the $PdCl_2$ — *p*-Nitrosodimethylaniline System (English, Romanian summary) . . . . 9

M. APOSTOLESCU, T. GOLGOȚIU and V. ȘUNEL, New Selenium Compounds (V) (English, Romanian summary) . . . . . 15

E. SAVIUC, Polarographic Study of the Oxidation Reactions of Fe(II) and Cr(II) Complexed with Deuterated Triethanolamine (English, Romanian summary) 23

I. A. SCHNEIDER and A. ONU, Correlation Viscosity—Molecular Weight for Poly-Ethyleneterephtalate (English, Romanian summary) . . . . . 29

M. FURNICĂ, La détermination ampérométrique du Fe (III) (Romanian, French summary) . . . . . 35

GH. CRISTIAN, I. IBĂNESCU and L. POPOVICI, The Mechanism of Material Drying (V) (English, Romanian summary) . . . . . 37

I. ANTONESCU, V. NICU et M. MACOVEANU, L'influence des décharges électriques sur le processus catalytique de déhydrogénation de l'alcool éthylique (French, Romanian summary) . . . . . 45

N. NAUM, V. ABABI and F. VITAN, Statistical Mathematical Analysis of the Influence of Y Zeolite Catalysts in Various Polycationic Forms over the Conversion of Hydrodechlorination Reaction of some Chlorurated Organic Compounds (I) (English, Romanian summary) . . . . . 53

C. CALISTRU, L. IFRIM, C. LEONTE and AL. SZEP, Stoichiometry of Brine Purification (Romanian, English summary) . . . . . 59

C. HAGIU, C. CALISTRU and I. GRIGORIU, Research concerning the Reduction Process of Nitrogen Oxides from Residual Gases Produced by Nitric Acid Installations (II) (Romanian, English summary) . . . . . 71

M. CAPROȘU, M. UNGUREANU, I. DRUȚĂ, N. STAVRI et M. PETROVANU, Pyridazinium-ylures (X) (French, Romanian summary) . . . . . 79

V. ȘUNEL, C. H. BUDEANU, I. MAZILU and M. APOSTOLESCU, Syntheses of Anticancerous Substances (XXI) (English, Romanian summary) 85

AL. CAȘCAVAL, Organische Schwefelverbindungen (X) (German, Romanian summary) . . . . . 91

Pp.

C. CIUGUREANU, T. IORGA et M. CIUGUREANU, Acilthiosemicarbazides dérivés de l'acide 4-chlor-2-hydroxy-benzoïque (French, Romanian summary) . . . . . 95

C. H. BUDEANU et I. CIOCOIU, Addition de l'isocyanate de phényl aux anils du benz- et naphtothiazole (Romanian, French summary) . . . . . 99

GH. LUPUSOR and V. GORDUZA, Azo Dyes obtained by Diazotation of the *o*-Tolidine- N, N-bis (4-Amino-Benzene-2-Sulphonic) Acid and Coupling with Different Coupling Components (Romanian, English summary) . . . . . 103

M. NICU, D. FELDMAN et C. AIRINEI, Contributions à l'étude des copolymères butadiène + α-méthylestyrène (French, Romanian summary) . . . . . 109

CL. VASILIU-OPREA and CL. NEGULIANU, Mechano-chemische Reaktionen von Polyvinylchlorid (III) (German, Romanian summary) . . . . . 115

BOOK REVIEWS . . . . . 127

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXV (XXIX), Вып. 1—2 1979

Секция II

# ХИМИЯ и ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Н. КАЛУ и Н. ФОКА, Состав и устойчивость комплексообразования $PdCl_2$ — *p*-нитрозодиметиланилин системы (англ., рез. рум.) . . 9

Т. ГОЛГОЦИУ, М. АПОСТОЛЕСКУ и В. ШУНЕЛ, Новые соединение с селеным в молекуле (V) (англ., рез. рум.) . . . . . 15

Е. САВЮК, Полярографическое исследование окислительных реакции Fe (II) и Cr (II) комплексированные деутератом триетаноламины (англ., рез. рум.) . . . . . 23

И. А. ШНЕЙДЕР и А. ОНУ, Корреляция вязкость—молекулярный вес для поли (этилентерефталат) (англ., рез. рум.) . . . . . 29

М. ФУРНИКЭ, Амперометрическое определение Fe(III) (рум., рез. франц.) . . . . . 35

Г. КРИСТИАН, И. ИБЭНЕСКУ и Л. ПОПОВИЧ, Механизм сушки материалов (V) (англ., рез. рум.) . . . . . 37

И. АНТОНЕСКУ, В. НИКУ и М. МАКОВЯНУ, Влияние электрических разрядов на каталитический процесс дегидрогенации этильного спирта (франц., рез. рум.). . . . . 45

Н. НАУМ, В. АБАБИ и Ф. ВИТАН, Статистическо-математический анализ влияния цеолитнических катализаторов типа Y в различных поликатионовых формах на выхода реакции дегидрохлорирования некоторых органических хлорпроизводных (I) (англ., рез. рум.) 53

К. КАЛИСТРУ, Л. ИФРИМ, К. ЛЕОНТЕ и А. СЕП, Материальный баланс процесса очистки рассола (рум., рез. англ.) . . . . . 59

К. ХАДЖИУ, К. КАЛИСТРУ и И. ГРИГОРИУ, Изучение процесса восстановления окисей азота содержащихся в выхлотных газах установок азотный кислоты (II) (рум., рез. англ.) . . . . . 71

М. КАПРОШУ, М. УНГУРЯНУ, И. ДРУЦЭ, Н. СТАВРИ и М. ПЕТРОВАНУ, Пиридазинниевыеилиды (X) (франц., рез. рум.) . . . . . 79

В. ШУНЕЛ, К. Х. БУДЯНУ, И. МАЗИЛУ и М. АПОСТОЛЕСКУ, Синтез противораковых веществ (XXI) (англ., рез. рум.) . . . . . 85

А. КАШКАВАЛ, Органические серусодержащие соединения (X) (нем., рез. рум.) . . . . . 91

Стр.

К. ЧЮГУРЯНУ, Т. ИОРГА и М. ЧЮГУРЯНУ, Ацил-тиосемикарбазиды производные 4 - хлор - 2 - гидроксибензоиновой кислоты (франц., рез. рум.) . . . . . 95

К. Х. БУДЯНУ и И. ЧЙОКОЙУ, Присоединение фенилизоцианаты к анилым бенз- нафтотиазолов (рум., рез. франц.) . . . . . 99

Г. ЛУПУШОР и В. ГОРДУЗА, Получение азокрасителей диазотированием *о* - толидин - N - N - бис (4 - фениламин - 2 - сульфо) - кислоты и сочетанием с разными азосоставляющими (рум., рез. англ.) 103

М. НИКУ, Д. ФЕЛДМАН и К. АИРИНЕЙ, Исследования в области сополимеризации бутадиена с α - метилстиролом (франц., рез. рум.) . . . . . 109

К. ВАСИЛИУ-ОПРЯ и К. НЕГУЛЯНУ, Механохимические реакции поливинилхлорида (III) (нем., рез. рум.) . . . . . 115

РЕЦЕНЗИИ . . . . . 127

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 661.8...31 ; 547.551.42

# COMPOSITION AND STABILITY OF COMPLEXES IN THE $PdCl_2$—*p*-NITROSODIMETHYLANILINE SYSTEM

BY

N. CALU and N. FOCA

## 1. Introduction

Generally, the salts of Pd (II) built up complexes with ligands by type *p*-$ONC_6H_4NR_2$, where R is H, $CH_3$, $C_2H_6$, etc. Their colour, associated with nitroso group, providies the possibility that some of them to be used as reagents in one colorimetrical method of Pd determination [1]. Our investigations bring a series of data as regards both reaction kinetics and the structure and properties of the complexes with certain, interesting particularities, that occur in the $PdCl_2$ — *p* - nitrosodimenthylaniline system [2], [3].

## 2. Experimental

The solution of $PdCl_2$ was obtained through dissolution of this in hydrochloric acid followed by adequate dilution[1]). On the other hand, the ligand solution was obtained dissolving *p* - $ONC_6H_4N(CH_3)_2$ in ethylic alcohol 96%[2]). The solution of these reagents had usualy their concentration less or equal to $1 \times 10^{-4}$ moles/l and the reaction between them was carried out in the ethylic alcohol — water medium, having prelevant contents of alcohol.

Composition and stability of the complexes in the $PdCl_2$ — *p* - $NOC_6H_4N(CH_3)_2$[3]) system have been investigated spectrophotometrically, their electronic spectra based especially on the charge transfer transition.

---

[1]) Further on, the complex Pd (II) in these solution will be symbolized as $PdCl_2$ (HCl) or simple Pd (II).

[2]) The ligand, *p*-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$, is symbolized by L.

[3]) The $PdCl_2$—*p*-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$ system is symbolized with Pd(II)—L and the respective complexes with $PdLCl_2$(1 : 1) and $PdL_2Cl_2$(1 : 2).

## 3. Results and Discussion

a) *Reagents*. State of the reagents in the Pd(II) — L system, in solution influences both the reaction and stability of obtained complexes. Among the parameters with great influence, in this system, can be cited pH, the nature of solution and the presence of certain anions such as $I^-$, $Br^-$, etc.

b) *$PdCl_2$(HCl)*. The curve pH = *f*(NaOH) (Fig. 1), recorded treating the $PdCl_2$(HCl) solution with NaOH, has the first peak between pH = 2 and 4.6 that coresponds, principally, to HCl neutralisation. At pH > 4.6, Pd(II) reacts with $OH^-$ and at about pH = 7.2 it precipitates as palladous hydroxide.

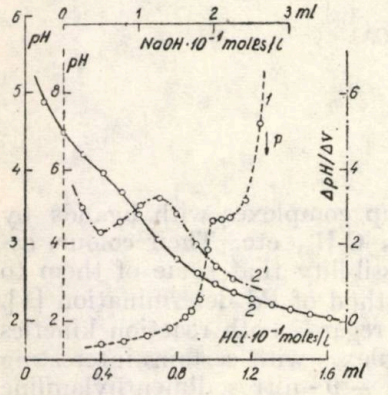



Fig. 1. — The curves pH = *f* (NaOH or HCl), recorded treating with NaOH or HCl the complex generating solution and the ligand: *1* — $PdCl_2$ (HCl) $1\times10^{-2}$ moles/l; sample of 5 ml aqueous solution; *p*: pH = 7×2 at which the precipitation palladous hydroxide starts; *2*—L = $1\times10^{-2}$ moles/l; sample of 7×5 ml solution having 9.3 parts of water and 0.7 parts of ethylic alcohol; *2'* — the curve $\Delta pH/\Delta V = f(V$ — HCl), recorded at acid adding to ligand.

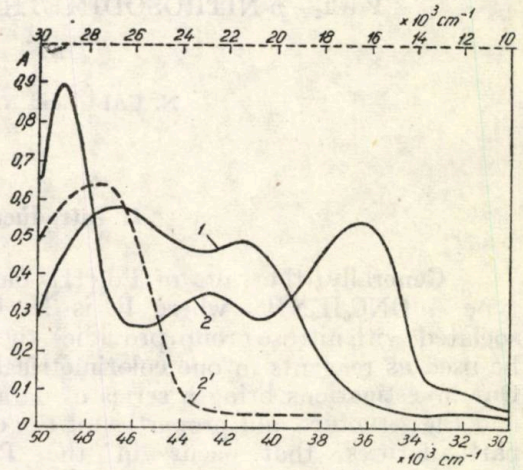



Fig. 2. — Some of the electronic spectra of the reagents in the Pd(II)—L system: *1*—$PdCl_2$(HCl) $1\times10^{-4}$ moles/l, pH = 3.6; thickness of sample 0.5 cm; *2*—L = $2\times10^{-4}$ moles/l; in ethylic alcohol thickness of sample 0.2 cm; *2'*—$HL^+ = 1\times10^{-4}$ moles/l in ethylic alcohol acidulated with $H_2SO_3N$, pH = 1.35; thickness of sample 0.5 cm.

In the electronic spectrum of $PdCl_2$(HCl) solution, with its concentration of $1\times10^{-4}$ moles/l occur two bands ligand — metal charge transfer. The former has $\lambda_{max} = 41\,200$ cm$^{-1}$ and the latter $\lambda_{max} = 32\,000$ cm$^{-1}$, they being much different as against those of $[PdCl_4]^{2-}$, of the $D_{4h}$ symmetry [4]. In more acid solution, e. g. at pH = 0.5, the two bands moves towards smaller wavelength, having similar characteristics with those of $[PdCl_4]^{2-}$. Obviously, at supplementary acid adding to $PdCl_2$(HCl) solution, the ion mentioned above is regenerated.

Therefore, pH measurements and electronic spectrum of $PdCl_2(HCl)$ solution shaw that at pH $\approx$ 3.6, $[PdCl_4]^{2-}$ is in full process of transformation. Under these conditions, complexes of Pd(II) wich mixt ligands as $Cl^-$, $H_2O$, or $OH^-$ occur, and at pH $\approx$ 7.2 palladous hydroxide precipitates.

One admites that during the hydrolysis processes, Pd (II) passes from monomeric complexes in to polymers and, finaly, it precipitates as palladous hydroxide [5].

c) $p$—$NOC_6H_4N(CH_3)_2$. The curves pH $= f$(HCl) and pH/$\Delta V$ $= f(V -$ HCl) respectively (Fig. 1), recorded during ligand acidulation with HCl, shaw a clear protonization process,

$$L + H^+ \rightleftarrows HL^+.$$

Constants of this acido-basic couple, in aqueous solution with approximative 5 % ethylic alcohol, have been computed. Their values are $K_b = 2.64 \times 10^{-11}$ and $K_a = 3.93 \times 10^{-4}$ (at 22°C).

In comparison with protonate aniline, $HA^+$, with $pK_A = 4.6$, $HL^+$ ligand is an stranger acid with $pK_A = 3.4$.

Also, the malor fraction of protonate ligand $HL^+$ in function of solution pH has been calculated (Fig. 3).

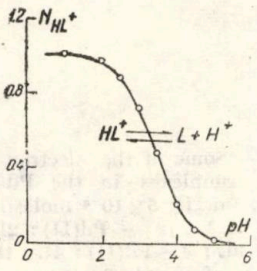
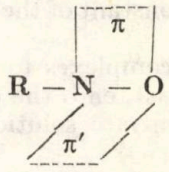



Fig. 3.— The curve $HL^+ = f$(pH), calculated on the basis of $K_a = 3.93 \times 10^{-4}$ moles/l.

The ligand exhibits more absorbtion bands (Fig. 2), among wich in visible the band with $\lambda_{max} = 23\ 810$ cm$^{-1}$ ($\approx$420 nm) and $\lambda_{max} = 2.81 \times 10^4$ l mol$^{-1}$ cm$^{-1}$ is significant. It is atributted to the nitroso group, canning be the type $n \rightarrow \pi^*$. In the molecule of this ligand, with the substituents $-N(CH_3)_2$ and $-NO$ with conjugation effect $+E$ and $-E$ respectively, there is a high dipole eletric momentum. A calculus based on the vectorial summarization of group dipoles gave for this ligand $\mu = 4.76$ $D$.

According to certain interpretation [6] at —NO group in the ligand molecule occur $\pi$ electronic clouds with a certain




assymetry, symbolized by $\pi$ and $\pi^*$.

The π electron cloud is conjugated with the π electron cloud of benzenic nucleus, while the π′ cloud is independent, so that is possible that the π′ cloud to have two electrons, and the other four electrons to belong to the delocalized π cloud.

In the protonated ligand, $HL^+$, anilinic nitrogen with its positive charge exhibits high effects $-I$ and troubles the electron cloud up to nitroso group. This fact influences the properties of ligand. Therefore, the absorption band of this with $\lambda_{max} = 420$ nm undergoes important hypsocromic effects, being displaced to 363 nm. On the other hand, the stability of the complexes of this ligand with Pd(II) is affected too.

From the above study, we came to the conclusion that the reaction in Pd(II)—L system develops good enough in solution with biger pH, such as 3.5 or even biger, the range in which the $[PdCl_4]^{2-}$ and $HL^+$ ions are in full process of transformation.

### 3,1. Composition and Stability of the Complexes in the $PdCl_2$-*p*-nitrosodimethylaniline-System

The composition and stability of the complexes in the Pd(II)—L system have been investigated spectrophotometrically (Fig. 4...6).

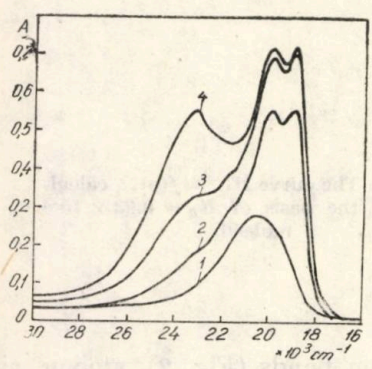



Fig. 4. — Some of the electron spectra of the complexes in the Pd(II) — L system ; Pd(II): $5 \times 10^{-5}$ moles/l[4]) ; *1* — Pd(II) : 1 L ; *2* — Pd(II) : 2L ; *3* — Pd(II) : 3L ; *4* —Pd(II) : 4L ; thickness of sample 0.2 cm.

From the experimental data presented in Figs. 4...6, the following conclusions can be formulated :

1° In the Pd(II) —L system, take place, step by step, several complexes,

$$PdCl_2 + L \rightleftarrows PdCl_2, \quad PdLCl_2 + L \rightleftarrows PdL_2Cl_2.$$

The third step, evidenced by the molar ratios procedure (Fig. 5), is not confirmed by the other method and during cristallization the complex $PdL_2Cl_2 \cdot H_2O$ is obtained.

2° The overall formation constant of the complex $PdL_2Cl_2$ is $\beta_2 = 8.6 \times \times 10^4$ $l^2$ $moles^{-2}$.

3° The reaction of these complexes formation takes places in a time of the ten minutes order. At ist end, the complex $PdL_2Cl_2 \cdot H_2O$ cristallizes, from relative high concentrate solutions.

---

[4]) In all these samples as well as in the following, the reaction medium was prelevant alcoholic, namely 9 parts ethylic alcohol ; 1 part water. The reaction time : 25 min.

4° The complexes $PdLCl_2$ and $PdL_2Cl_2$, in the prelevant alcoholic medium, are clearly different each other trough their absorption bands in visible.

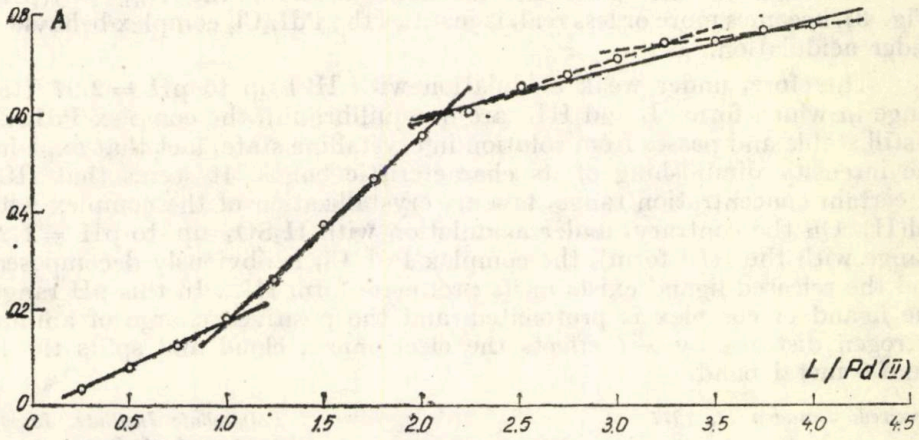



Fig. 5. — The data refering to the composition of the complexes in the Pd(II) — L system. obtained by molar ratios procedure [7]; Pd(II) : $5 \times 10^{-5}$ moles/l; thickness sample 0.2 cm,

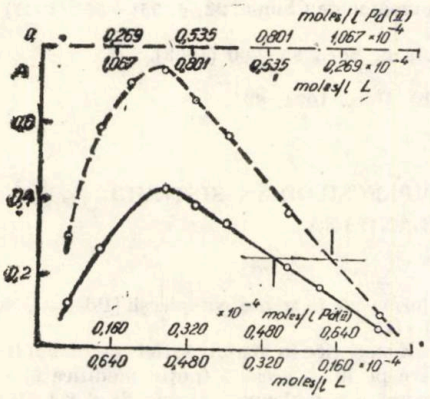



Fig. 6. — The data referring to the formation constant of $PdCl_2 . L_2$ obtained on the basis of same curve of continue variation [8], [9]; thickness of sample = 0.2 cm.

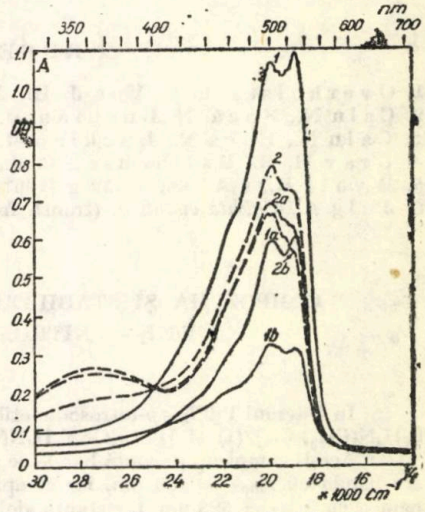



Fig. 7. — Some absorption bands recorded during acidulation of the $PdL_2Cl_2$ complex: *1*—$PdL_2Cl_2$ : $1 \times 10^{-4}$ moles/l, pH = 3.48 ; acidulation with HCl $1 \times \times 10^{-2}$ moles/l ; *1a* — pH = 3.25 , *1b* — pH = 2.97 ; *2* — $PdL_2Cl_2$ : $2 \times 10^{-5}$ moles/l, acidulation with $H_2SO_4$ 1 mol/l; *2a* — pH = 2.25 , *2b* — pH = 1.37 ; thickness of sample = 0.2 cm.

Therefore, $PdLCl_2$ has only one band with $\lambda_{max} = 490$ nm, and $PdL_2Cl_2$ has two bands at 502 and 528 nm.

The stability of the $PdL_2Cl_2$ complex in acid medium, at the limit between the two forms of ligand, L and $HL^+$, has been appreciated on the basis of its absorption bands in visible (Fig. 7).

Although in the prelevant alcoholic medium the $N^*_{HL} = f(pH)$, (Fig. 3), becomes more or less real, it justifies the $PdL_2Cl_2$ complex behaviour under acidulation.

Therefore, under weak acidulation with HCl up to pH = 2.97 (the range in which forms L and $HL^+$ are in equilibrium), the complex $PdL_2Cl_2$ is still stable and passes from solution in crystalline state, fact that explains the intensity diminishing of its characteristic bands. It seems that HCl, in certain concentration range, favours crystallization of the complex with Pd(II). On the contrary, under acidulation with $H_2SO_4$ up to pH = 1.25 (range with the $HL^+$ form), the complex $PdL_2Cl_2$ is obviously decomposed, and the released ligand exists in its protonate form $HL^+$. In this pH range, the ligand of complex is protonated and the positive charge of anilinic nitrogen disturbs by $-I$ effects the electronic $\pi$ cloud and splits the ligand— metal band.

*Received, January 11, 1977*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Departement of Inorganic and*
*Analytical Chemistry*

## REFERENCES

1. Overholser L. C., Yoe J. H., J. Am. Chem Soc., **63**, 3224 (1941).
2. Calu N., Foca, N. Luchian, M. Revue Roumaine de Chimie, **22**, *4*, 551—555 (1977),
3. Calu N., Foca N., Luchian M., In print.
4. Gray H. B., Ballhausen C. J., J. Am. Chem. Soc., **85**, 260 (1963).
5. Wyatt R., C.A., **66**, 16159 g (1967).
6. Julg A., *Chimie cuantică*, (transl. from English). Buc., 1971, 89.

## COMPOZIŢIA ŞI STABILITATEA COMPLECŞILOR ÎN SISTEMUL $PdCl_2$ —*p*-NITROSODIMETILANILINĂ

(Rezumat)

În sistemul $PdCl_2$—*p*-nitrosodimetilanilină se formează, în trepte, complecşii [Pd.*p*—ON.$C_6H_4N(CH_3)_2Cl_2$] (I) şi [Pd(*p*-$ONC_6H_4N(CH_3)_2)_2Cl_2$] (II)

Aceşti complecşi prezintă bande de absorbţie càracteristice în vizibil. Astfel complexul (I) are banda cu $\lambda_{max}$ = 490 nm, iar complexul (II) are pe lîngă aceasta (puţin modificată) şi banda cu $\lambda_{max}$ = 528 nm. Constanta globală de formare a complexului II este $\beta_2 = 8{,}4 \cdot 10^4$ $l^2\ mol^{-2}$. Complexul I se descompune în mediu pronunţat acid, la pH-uri în care ligandul trece în formă protonată, $HL^+$. Acest mecanism se explică prin faptul că sarcina pozitivă de pe azotul anilinic perturbă, prin efect — I norul electronic $\pi$ şi labilizează legătura metal — ligand.

Ligandul, *p*-$ONC_6H_4N(ICH_3)_2$, are $pK_A$ = 3,4.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 661.719.3

# NEW SELENIUM COMPOUNDS

## V. METALLIC DERIVATIVES OF 5-CHLOROMETHYL-4-SELENOHEXA-HYDROPYRIMIDIN-2-THIONE

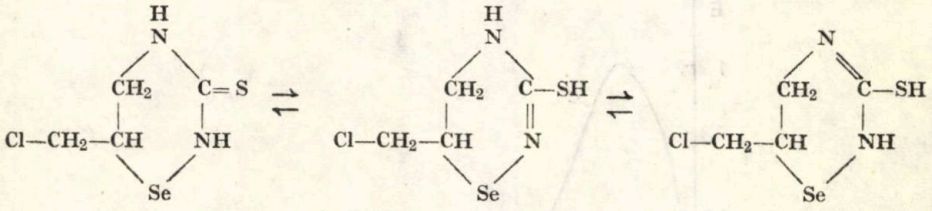
BY

MARIA APOSTOLESCU, TIBERIU GOLGOŢIU and VALERIU ŞUNEL

## 1. Introduction

The studied compound referred to as CMSHP obtained and characterized first by us [1], [2] shows the property to form complex combinations with certain metallic cations.

In aqueous medium the CMSHP can be found in the thionic (I) and thiolic (II), (III) forms according to the following equilibrium:

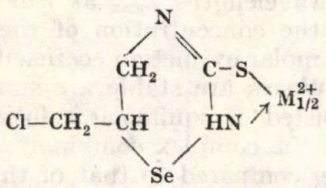


(I) (II) (III)

P o p a and co-workers [3] assumed the complex formation for the compounds containing SH and NH groups to take place probably on the account of the thiolic group the metal being bound covalently to the sulphur atom and coordinatively to the nitrogen one.

In the present paper the complex of CMSHP with Au(III), Pd(II), $UO_2^{2+}$ and Fe(III) formed in aqueous medium were investigated spectrophotometrically.

Based on both physico-chemical analysis and literature data [3] the following structural formula might be advanced for the complexes under study:



## 2. Experimental

Have been used the following reagents : a) aqueous CMSHP solution [1], whose titre was found by determining selenium gravimetrically [4]; b) solutions of $AuCl_3$, $PdCl_2$, $UO_2(NO_3)_2$ and $FeCl_3$ obtained by solving the corresponding p.a. reagents in double-distilled water, the metallic ion concentrations being determined by means of an atomic absorption spectrophotometer.

The measurements were made on an Universal Zeiss-Jena VSU 1 spectrophotometer, a Specol and a Sincam PS 9 017 atomic absorption spectrophotometer. The runs were carried out in aqueous medium at a constant ionic strength (0.1 M $NaNO_3$) and pH = 1.5 ... 4, in cells of 0.5 cm, the metallic ion solution being taken as reference sample.

## 3. Results and Discussions

The absorption spectra of the complexes under study show sharp maxima at the wavelenght different from those of both CMSHP reagent and solutions of metallic ions. In Fig. 1 the absorption spectra are given for the $AuCl_3$ solution (*a*), of the CMSHP solution of concentration of $0.7 \times 10^{-5}$ M (*b*) and for the $AuCl_3$—CMSHP complex (*c*).

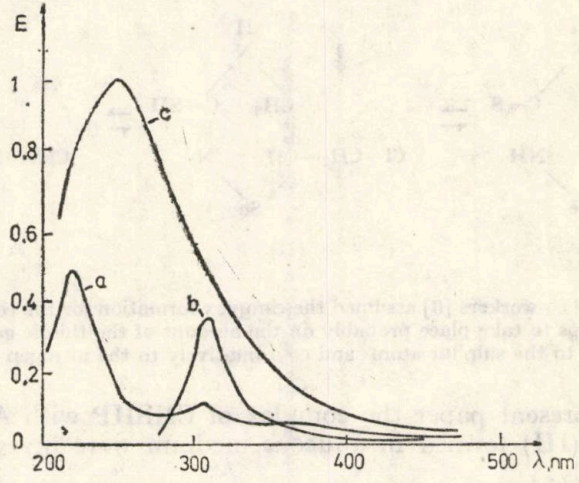



Fig. 1. — Absorption spectra : *a* — $AuCl_3$, *b* — CMSHP, *c* — complex Au(III).

In Table 1 the wavelengths $\lambda_{max}$ at which the complexes show the maximum extinction, the concentration of the metallic ion solution, the calculated value of the molar extinction coeficient ε, as well as the pH range within which the complexes are stable are summarized.

All systems consisted of equimolar solutions.

The formation of the complex combinations was made evident by the mixture colour deeping compared to that of the metallic ion and CMSHP

**Table 1**

*Characteristics of the Complexes*

| Nr. | Me—CMSHP complex | Metallic ion concentration M/l | $\lambda_{max}$ nm | $E_{max}$ | ε | pH |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Au(III) | $8.07\times10^{-5}$ | 250 | 1.06 | $2.62\times10^{4}$ | 1.5 ... 6 |
| 2 | Pd(II) | $8.07\times10^{-5}$ | 340 | 0.404 | $1.002\times10^{4}$ | 1.5 ... 9 |
| 3 | $(UO_2)^{2+}$ | $1.72\times10^{-3}$ | 430 | 0.124 | $2.06\times10^{2}$ | 2 ... 5 |
| 4 | Fe(III) | $1.614\times10^{-3}$ | 460 | 0.425 | $5.27\times10^{2}$ | 2 ... 5.5 |

original solutions and studied by the V o s b u r g h' s method [5]. In Fig. 2 the variation of the extinction with the wavelength for the $FeCl_3$/CMSHP mixture in 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 and 1 : 4 ratios is represented. As can be seen in Fig. 2 an extinction maximum at about $\lambda_{max} = 460$ nm is obtained. By

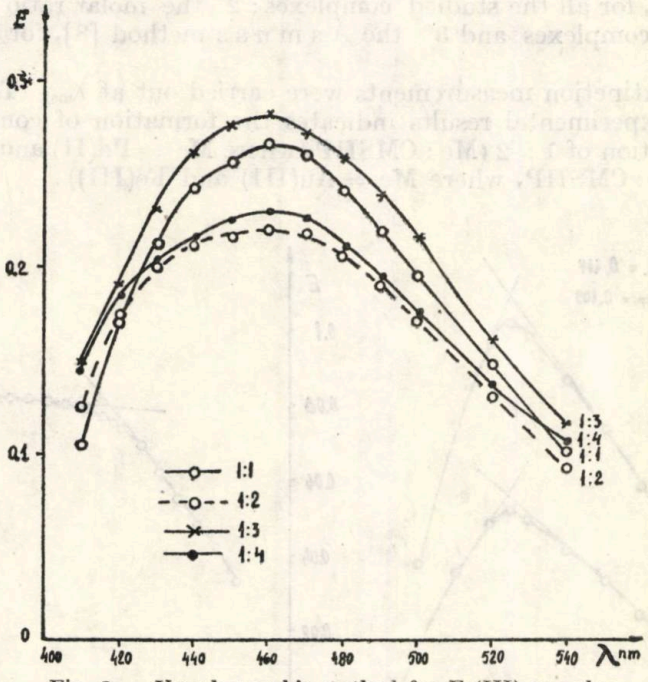



Fig. 2. — V o s b u r g h's method for Fe(III) complex.

applying the V o s b u r g h' s method to the other systems under study the conclusion could be drawn that in all cases a single complex combination is formed ; the extinction shows a maximum at the wavelengths $\lambda_{max}$ listed in Table 1.

The complexes exhibit a constant extinction for several days.

a) *pH - Influence.* The complex stability is influenced by the pH values of the solution. At low pH values the $\diagup$NH and $\diagup\!\!\diagup$N groups are complexed by the $H^+$ ions and passed into $\diagup NH_2^+$ and $\diagup\!\!\diagup NH^+$ preventing thus from complexing with metallic ion. Is was noticed experimentally that the studied complexes are stable at pH values higher than 1.5 which is in agreement with the following equilibrium :

$$\diagup NH + H^+ \rightleftarrows \diagup NH_2^+ \quad \text{and} \quad \diagup\!\!\diagup N + H^+ \rightleftarrows \diagup\!\!\diagup NH^+,$$

shifted forward for pH $\geqslant$ 1.5. For the following equilibrium predominates

$$\diagup NH + Me^{2+} \rightleftarrows \diagup NH \ldots M^{2+}_{1/2} \quad \text{and} \quad \diagup\!\!\diagup N + Me^{2+} \rightleftarrows \diagup\!\!\diagup N \ldots Me^{2+}_{1/2}$$

shifted forward in agreement with the stability ranges of the complexes (Table 1).

b) *The complex composition* was settled by using different methods, namely : 1° the J o b' s method of continuous variations (equimolar solutions) [6], for all the studied complexes; 2° the molar ratio method [7], for all four complexes and 3° the A s m u s's method [8], for the Fe (III) complex.

The extinction measurements were carried out at $\lambda_{max}$ (Table 1).

The experimental results indicates the formation of complexes with the composition of 1 : 2 (Me : CMSHP, where Me = Pd(II) and $UO_2^{2+}$) and of 1 : 3 (Me : CMSHP, where Me = Au(III) and Fe(III)).

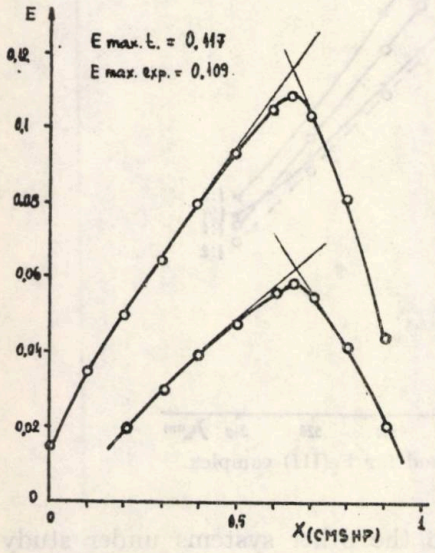



Fig. 3. — Determination of the composition for the Pd (II) complex by using the J o b's method, with equimolar solutions.

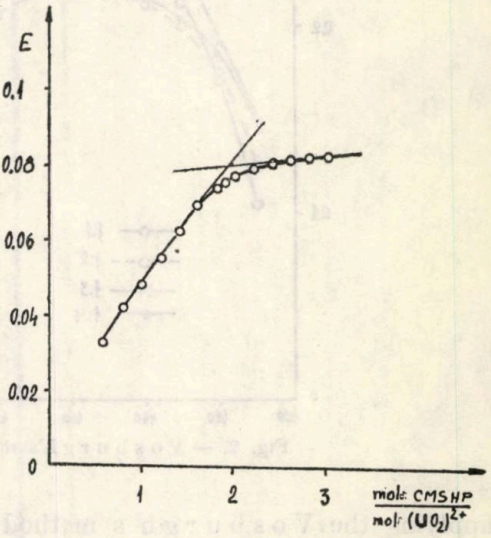



Fig. 4. — Determinations of the composition for the $UO_2$-complexes by means of the molar ratio method.

The experimental results are illustrated for the Pd(II) complex for two series of equimolar solutions ($C_1 = 4.03 \times 10^{-5}$ M and $C_2 = 8.07 \times 10^{-5}$ M) (Fig. 3), for the $UO_2^{2+}$ complexes (Fig. 4) and for the Fe(III) complex (Fig. 5).

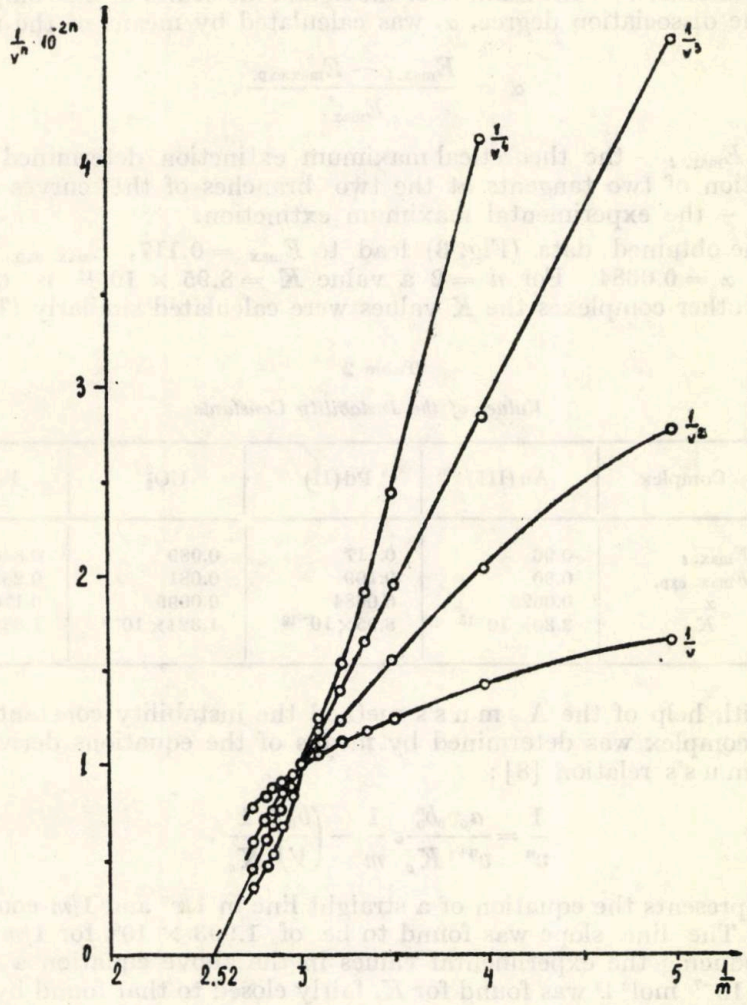



Fig. 5. — Determinations of the composition for the Fe(III) complex by A s m u s's method.

c) *The instability constants* of the complexes have been calculated using the data obtained studying the complexes by means of the continuous variations method for the equimolar solutions and the Fe(III) complexes by means of A s m u s's method only.

Starting from the data obtained by J o b's method the instability constant was calculated using the general relation :

$$K = \frac{\alpha C (n\alpha C)^n}{C(1-\alpha)},$$

where: $\alpha$ — the dissociation degree, $C$ — the concentration of the equimolar solutions, $n$ — the number of the ligand molecules in the complex.

The dissociation degree, $\alpha$, was calculated by means of the relation:

$$\alpha = \frac{E_{\max.t} - E_{\max.exp.}}{E_{\max.t}}.$$

where: $E_{\max.\,t}$ — the theoretical maximum extinction determined by the intersection of two tangents at the two branches of the curves (Fig. 3); $E_{\max.\,exp.}$ — the experimental maximum extinction.

The obtained data (Fig. 3) lead to $E_{\max} = 0.117$, $E_{\max.\,exp.} = 0.109$, whence $\alpha = 0.0684$. For $n = 2$ a value $K = 8.95 \times 10^{-12}$ is obtained. For the other complexes the $K$ values were calculated similarly (Table 2).

**Table 2**

*Values of the Instability Constants*

| Nr. | Complex | Au (III) | Pd (II) | $UO_2^{2+}$ | Fe (III) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $E_{\max.\,t}$ | 0.96 | 0.117 | 0.089 | 0.346 |
| 2 | $E_{\max.\,exp.}$ | 0.90 | 0.109 | 0.081 | 0.285 |
| 3 | $\alpha$ | 0.0625 | 0.0684 | 0.0999 | 0.1763 |
| 4 | $K$ | $2.30 \times 10^{-15}$ | $8.95 \times 10^{-12}$ | $1.324 \times 10^{-6}$ | $1.33 \times 10^{-7}$ |

With help of the A s m u s's method the instability constant for the Fe(III) complex was determined by means of the equations derived from the A s m u s's relation [8]:

$$\frac{1}{v^n} = \frac{a_0 v_0 b_0^n}{v^{n+1} K_c} \varepsilon \frac{1}{m} - \left(\frac{b_0}{V}\right)^n \frac{1}{K_c},$$

which represents the equation of a straight line in $1/v^n$ and $1/m$ coordinates (Fig. 5). The line slope was found to be of $1.993 \times 10^6$, for $1/m = 2.52$. By introducing the experimental values in the above equation a value of $1.047 \times 10^{-7}$ mol$^3$ l$^3$ was found for $K$, fairly closed to that found by J o b's method (Table 2).

## 4. Conclusions

1. The complexes of CMSHP and Au(III), Pd(II), $UO_2^{2+}$ and Fe(III) formed in aqueous medium were studied spectrophotometrically.

2. Using the J o b's, the A s m u s's and the molar ratio methods the composition of the complexes were found to be 1 : 2 (Me(II) : CMSHP) and 1 : 3 (Me(III) : CMSHP).

3. The values of the molar extinction coefficient, ε, for the Au (III) and Pd(II) complexes allow to obtain the conclusion that the CMSHP can be placed among the reagents sensitive to these cations.

4. The pH range within the complexes are stable was determined.

5. The values of the instability constants were calculated.

*Received, July 14, 1978*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Inorganic and Analytical Chemistry*
*and*
*Department of Organic and Macromolecular Chemistry*

## REFERENCES

1. Apostolescu M., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XX(XXIV)**, *1 — 2*, s. II, 9 (1974).
2. Apostolescu M., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XX(XXIV)**, *3 — 4*, s, II, 7 (1974).
3. Popa Gr., Croitoru V., *Chimia analitică cantitativă — Gravimetria*. E.D.P., Buc., 1971.
4. Буклев М. Н., Завод. лаб., 4, 393 (1963).
5. Vosburg W. C., Cooper G. R., J. Amer. Chem. Soc, **63**, *2*, 437 (1941).
6. Job P., Ann. Chim., **10**, *9*, 113 (1928).
7. Job I. H., Janes A. L., Ind. Engr. Chem. Analyst, **16**, 111 (1944).
8. Asmus E., Hinz U., Ohes K., Z. Anal. Chem., **178**, 140 (1960).

## COMPUŞI NOI CU SELENIU ÎN MOLECULĂ

### V. Derivaţi metalici ai 5-(cloro-metil)-4-seleno-hexahidropirimidin-2-tionei (CMSHP)

(Rezumat)

Se studiază spectrofotometric complecşii formaţi în mediu apos, între reactivul CMSHP şi ionii de Au(III), Pd(II), $UO_2^{2+}$ şi Fe(III). S-a determinat raportul de combinare şi s-a găsit că reactivul este monodentat. Valorile coeficientului de extincţie molară, ε, pentru complecşii de Au(III) şi Pd(II) permit încadrarea ligandului CMSHP în lista reactivilor sensibili pentru aceşti cationi. S-a determinat domeniul de pH în care complecşii sînt stabili, precum şi constantele de instabilitate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 545.33

# POLAROGRAPHIC STUDY OF THE OXIDATION REACTIONS OF Fe(II) AND Cr(II) COMPLEXED WITH DEUTERATED TRIETHANOLAMINE

BY

EUGENIA SAVIUC

## 1. Introduction

The first polarographic studies on the behaviour of hydrogen isotopes have been performed by N o v a k [1] who calculated hydrogen supertension in pure deuterated water. N o v a k shows that the half wave potential of strong acids in 99.6% deuterated water, containing 0.1 NKCl in the temperature range of 0 ...60°C, is more negative by 87 mV than in light water. The shift of the half wave potential depends on the contents of deuterated water.

H e y r o v s k ý [2], [3] extends these studies, finding the supertension for a mixture of common and deuterated water. The hydrogen formation rate in molecular mixtures of $H_2$, HD and $D_2$ will be proportional to the ionic products of common water, of the mixtures of common and deuterated water and of fully deuterated water. H e y r o v s k ý determines the relation of hydrogen supertension in acidified mixtures of common and deuterated water and calculates the coefficients of electrolytic separation for hydrogen isotopes with high supertension at the cathode.

C ă l u ş a r u was the first to study polarographically the isotopic effects, using the method of the catalytic polarographic currents. The author studied the strong isotopic effect of the catalytic hydrogen discharge in cysteine solution in the presence of cobalt [4] and of cobalt and nickel in the buffer ammonia solutions [5]. The influence of the cysteine concentration on the catalytic discharge step of hydrogen and deuterium was studied in parallel on two separate isotopic systems. The author noticed that the shape of the polarographic curves was the same, but the values of the steps height, corresponding to deuterium, in the deuterium system, were considerably lower.

Polarographic studies [1] ..[3], [6] carried out on processes occurring in deuterated water as well as the behaviour of the deuterium isotope to hydrogen are based on thermodynamic considerations.

C ă l u ş a r u [7] has shown that the kinetic isotopic effect is more pronounced and can be revealed more precisely by electrochemical methods while the thermodynamic effect is very weak as compared to the sensitiveness of the polarographic method.

With a view to further research on the kinetic isotopic effects, the present paper records a polarographic study on the deuterated systems of complexes of deuterated triethanolamine with Fe(III) and Cr(III) in the absence and in the presence of deuterated hydroxylamine.

## 2. Experimental

### 2.1. Used Reactives

To create a system where hydrogen is replaced by deuterium, either deuterated substances were used or they were deuterated by isotope exchange.

a) *Triethanolamine hydrochloride* was deuterated with heavy water by isotope exchange. After oven drying at 120°C, a reaction of isotope exchange was carried out in a homogeneous medium by dissolving triethanolamine hydrochloride in deuterated water. It was maintained for several hours in a solution form and then it was recrystallized by dry evaporation. This operation was repeated 4 ... 5 times.

b) *Deuterated sodium hydroxide* was obtained by dissolving metallic sodium in deuterated water. The solution of deuterated sodium hydroxide was dosed with oxalic acid.

c) *Metal salts* $Fe_2(SO_4)_3 . 9H_2O$ and $Cr(NO_3)_3 . 9H_2O$ produced by „Sterling Chemical Reagent", analytic grade, were dehydrated.

d) *Deuterated hydroxylamine hydrochloride* (hydroxyl-ammonium chloral — $D_4$), produced by VEB Berlin — Chemie Berlin, Adlershof. The concentration of the solution of deuterated hydroxylamine hydrochloride was determined by the same method used for common hydroxylamine [8].

### 2.2 Apparatus and Technique

Recordings in the deuterated water system were made using an H-type cell, where the anode compartment — saturated calomel electrode — was separated from the cathode by a ground cock having in its opening agar-agar with KCl in the solution of deuterated water.

The applied electrochemical tension has the following electrochemical chain : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (sol. $H_2O$) / agar-agar + KCl(sol . $D_2O$)/solution for polarography in $D_2O$/Hg dropping electrode.

This cell was used to measure the half wave potential $E_{1/2}$. In the other determinations, a cell was used with a volume of only 2 ml, where deuterated water consumption was low. This cell had Hg as anode, in relation to which the potential measurements were made, and it had double walls to maintain constant temperature.

Polarograms were recorded with the help of the polarographs L.P. 55 and L.P. 60.

## 3. Results and Discussions

The polarographic study performed on the complexes of Fe(II) and Cr(II) with triethanolamine in the presence of hydroxylamine as oxidizer [9], has pointed out that kinetic polarographic currents are obtained, which proves that these reactions may be included among chemical reactions parallel to the electrode process.

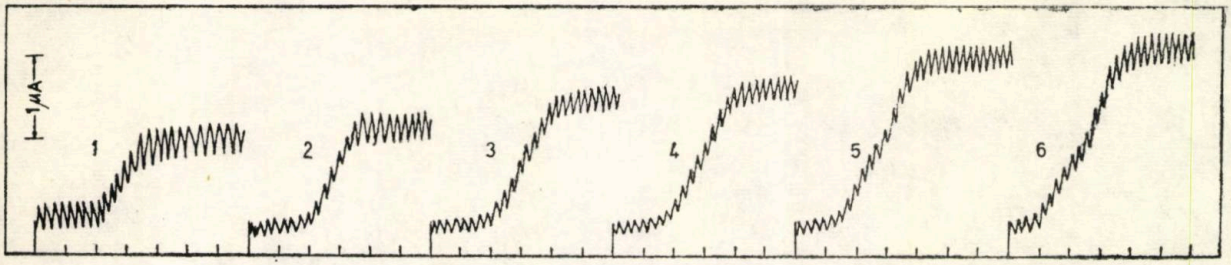



Fig. 1.—Sensitivity 1/70, starting potential —0.6 V, solution : $10^{-4}$ M $Fe^{3+}$, $2\times10^{-2}$ M deuterated triethanolamine, $D_2O$ and 1N NaOD ; the determined half level run potential is $E_{1/2\ Fe} = -0.8$ V.

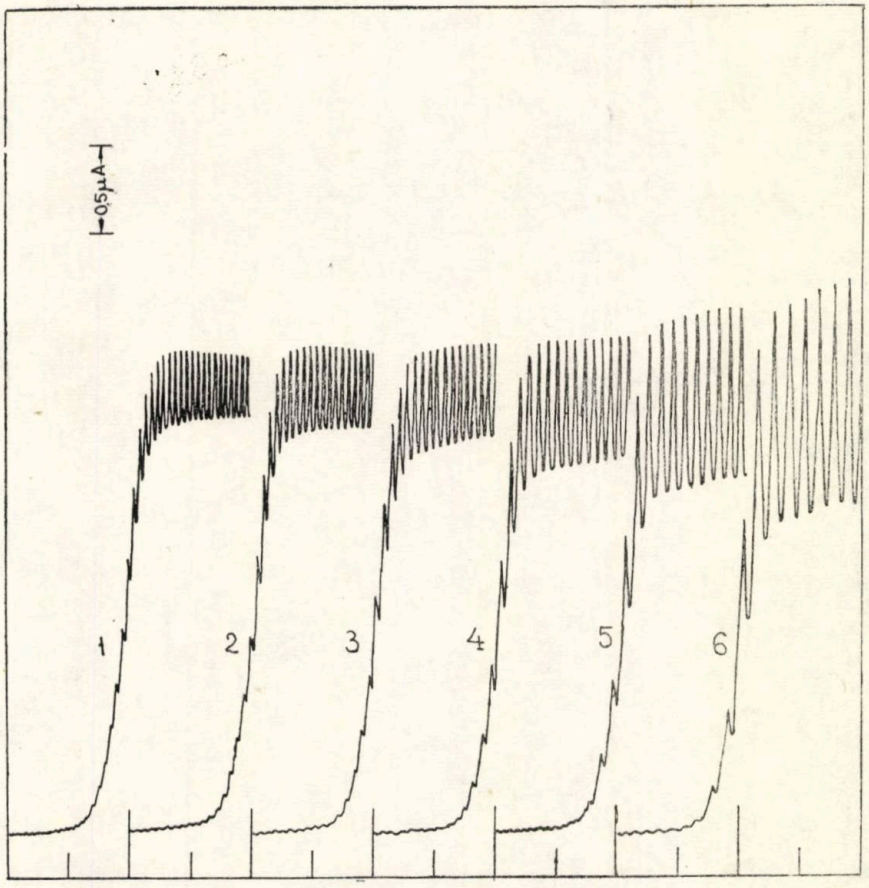
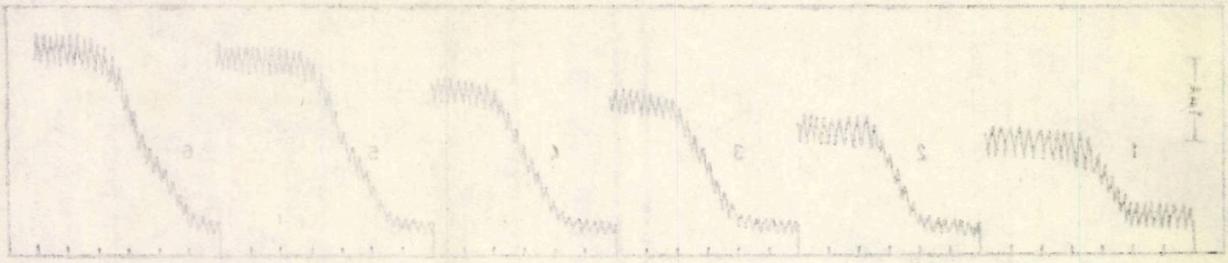
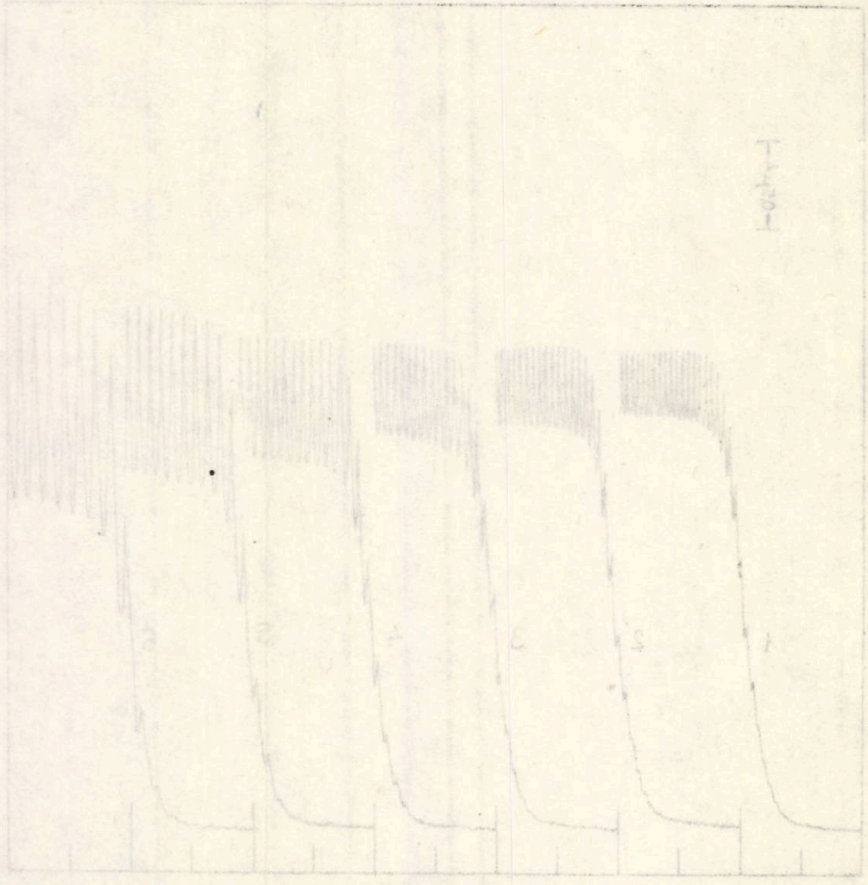



Fig. 2. — Sensitivity 1/50, starting potential —0.6 V, solution : $10^{-4}$ M $Fe^{3+}$, $2\times10^{-2}$ M deuterated triethanolamine, 1N NaOD, $D_2O$, $10^{-2}$ M deuterated hydroxylamine, for the following heights of the Hg column : *1*—105 cm, *2*—91.5 cm, *3*—75.5 cm, *4*—64 cm, *5*—50.5 cm, *6*—88 cm.





### 3.1. The Oxidation Reaction of Fe(II) to Fe(III)

The oxidation reaction of iron complexed with triethanolamine in the presence of hydroxylamine as oxidizer was studied by K o r y t a [10].

The present paper records a study performed on this oxidation reaction when only the hydrogen isotope with mass 2 (deuterium) was present in in the system.

The reaction in the presence of deuterium was achieved using deuterated hydroxylamine $(ND_3OD)^+$; triethanolamine was deuterated by isotope exchange and deuterated water was used as reaction medium.

To obtain iron complex with triethanolamine, optimum conditions were used, established for the system with hydrogen [9] $10^{-4}$ M $Fe^{3+}$ in $2\times 10^{-2}$ M deuterated triethanolamine. The polarogram of the complex is shown in Fig. 1.

It follows that there is a diffusion current proportional to the Hg column height.

The polarographic recording of the oxidation reaction of iron complex with triethanolamine in the presence of the same concentration of deuterated hydroxylamine and for the same pH value as in the hydrogen system [9] shows a step whose limiting current is independent of the height of the mercury tank (Fig. 2).

It follows, therefore, that for the deuterium system as well, the catalytic step is several times higher than the diffusion current of the complex of trivalent iron in the absence of hydroxylamine.

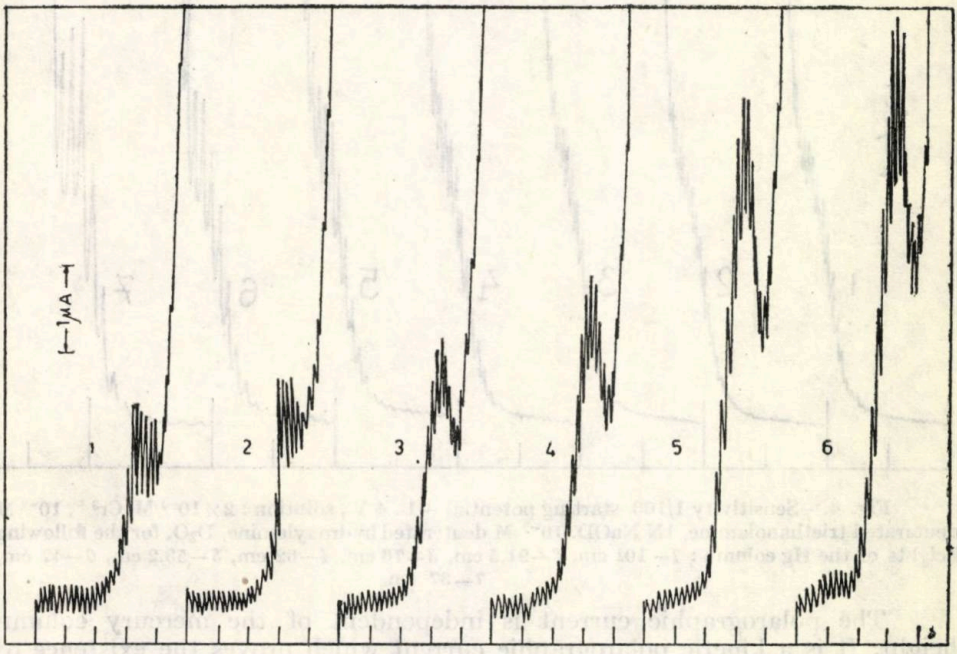



Fig. 3. — Sensitivity 1/70, starting potential — $1\times 4$ V, solution: $2\times 10^{-4}$ M $Cr^{3+}$, $10^{-2}$ M deuterated triethanolamine, $0.115\times 10^{-1}$ N NaOD.

### 3.2. Oxidation Reaction of Cr(II) to Cr(III)

The chromium complex with deuterated triethanolamine is obtained in the same conditions as in the case when in the system there occurred only the common hydrogen isotope [9].

To obtain this complex in solution, deuterated substances are used. The polarogram of the complex is shown in Fig. 3.

The complex of Cr(III) with deuterated triethanolamine in the presence of deuterated hydroxylamine was recorded in the polarogram shown in Fig. 4.

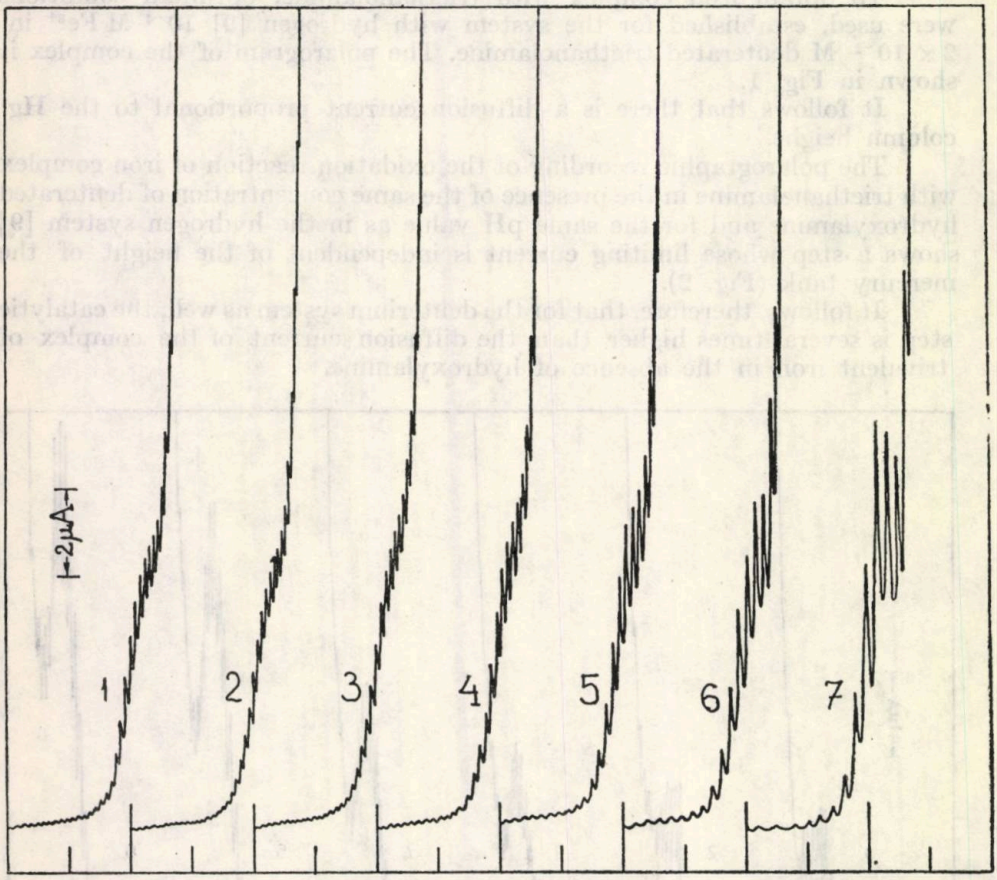



Fig. 4.—Sensitivity 1/100, starting potential —1 . 4 V , solution : $2 \times 10^{-4}$ M $Cr^{3+}$, $10^{-2}$ M deuterated triethanolamine, 1N NaOD, $10^{-2}$ M deuterated hydroxylamine, $D_2O$, for the following heights of the Hg column : *1*—101 cm, *2*—91.5 cm, *3*—76 cm, *4*—62 cm, *5*—53.2 cm, *6*—47 cm, 7—37 cm,

The polarographic current is independent of the mercury column height. It is a kinetic polarographic current which proves the existence of an oxidation reaction of chromium by the deuterated hydroxylamine, parallel to the electrode reaction.

## 4. Conclusions

The polarographic study carried out on the complexes of Fe(III) and Cr(III) with deuterated triethanolamine in the presence and in the absence of deuterated hydroxylamine pointed to the following conclusions :

1. In the absence of deuterated hydroxylamine, the complexes of Fe(III) and Cr(III) with triethanolamine yield diffusion currents dependent on the height of the Hg column.

2. The half-wave potentials for the complexes of the metals Fe(III) and Cr(III) with deuterated triethanolamine at high pH (13=...14) are the same as in hydrogen system :

$$E_{1/2\,Fe} = -0.8\ V \text{ and } E_{1/2\,Cr} = -1.7\ V.$$

3. In the presence of deuterated hydroxylamine, the complexes of Fe(III) and Cr(III) with deuterated triethanolamine yield kinetic polarographic currents regardless of the height of the Hg column. They are due to an oxidation reaction parallel to the electrode reaction and may be used for the kinetic study of this reaction.

4. The results obtained in the study of Fe(III) and Cr(III) complexes with triethanolamine, both in the presence and in the absence of hydroxylamine, when in the system there is a light hydrogen isotope, are identical with those obtained in the system with deuterium, proving that phenomena are the same.

5. The heights of the polarographic steps, both of the diffusion currents and of the kinetic ones, recorded in the same conditions of substance concentration, pH and temperature, are lower than those found in the system with light hydrogen isotope. This result is due to the occurence of an isotope effect.

*Received, May 30, 1978*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Inorganic*
*and Analytical Chemistry*

REFERENCES

1. Novak J., Coll. Czech. Chem. Communs., 9, 208 (1937).
2. Heyrovský J., Coll. Czech. Chem. Communs., 8, 345 (1937).
3. Heyrovský J., Chem. Review, 24, *1*, 125 (1937).
4. Căluşaru A., Kůta J., C.R. Acad. Sci., Paris, 263 c, 841 (1966).
5. Căluşaru A., Rev. Chim. Minérale, 5, 387 (1968).
6. Heyrovský J., Coll. Czech. Chem. Communs., 9, 237 (1937).
7. Căluşaru A., Coll. Czech. Chem. Communs., 30, 4061 — 4069 (1965).
8. Kurternaceker A., Z. Anorg. Chem., 120, 261 (1922).
9. Saviuc E., Bul. Inst. polit. Iași, XXIV, (XXVIII), *3 —4*, s. II (1978).
10. Koryta J., Chem. Listy, 48, 514 (1954); Coll. Czech. Chem. Communs., 19, 666 (1954).

## STUDIUL POLAROGRAFIC AL REACŢIILOR DE OXIDARE A IONILOR DE Fe(II) ŞI Cr(II) COMPLEXAŢI CU TRIETANOLAMINĂ DEUTERATĂ

(Rezumat)

Sînt prezentate rezultatele cercetării polarografice efectuate asupra unor sisteme deuterate convenabile studiului cinetic al reacţiilor de oxidare a ionilor de Fe(II) şi Cr(II) la Fe(III) şi Cr(III). Astfel, s-a întreprins un studiu polarografic al complecşilor trietanolaminei deuterate cu Fe (III) şi Cr(III) în absenţa şi în prezenţa hidroxilaminei deuterate ca oxidant. Rezultatele obţinute arată că complecşii trietanolaminei cu hidroxilamina, ca oxidant, dau reacţii de oxidare paralele procesului electrodic.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 532 ; 541.24 ; 547.425.3

# CORRELATION VISCOSITY — MOLECULAR WEIGHT FOR POLY-ETHYLENETEREPHTALATE

BY

I. A. SCHNEIDER and ANA ONU

## 1. Introduction

Although several papers are mentioned in the literature concerning to the viscosity — molecular weight correlation for poly-(ethyleneterephtalate) (PET), in phenol — tetrachloretane (Ph — TCE) solvent (1 : 3 vol.), used also for the turbidimetric titration [1]...[3], the $[\eta] - M$ correlation has not been settled yet.

Also only a few light scattering studies are known limited to unfractionated PET samples in 3 : 5 [4] and 3 : 2 [5] phenol-tetrachlorethane solvent mixtures, as well as in trifluoracetic acid (TFA) [4].

The other published studies on the $[\eta] - M$ correlation for PET are based on the methods of measuring the number average molecular weight ($\overline{M}_n$) (i. e. determination of end groups [6]...[9], cryoscopy [10], osmotic pressure [11], [12], although as already known, the by light scattering measured weight average molecular weight ($\overline{M}_w$) is closer to the viscosimetric average molecular weight.

Taking this fact into account, in the present paper the weight average molecular weights, $\overline{M}_w$, have been determined for fractionated PET samples in the Ph—TCE solvent mixture (1 : 3) to bring additional information on the correlation $[\eta] - M$ for PET as well as on the conformation and unperturbed sizes of the macromolecular chain.

## 2. Experimental

### 2.1 Fractionation and Viscosimetric Measurements

For viscosimetric and light scattering measurements the PET samples obtained by fractionation of a commercial polymer with $[\eta] = 0.798$ dl/g have been used [3]. The viscosities were determined in Ph : TCE (1 : 3 vol.), at 25°C, using an Ubbelhode viscometer with dilution and filter, the solution concentrations ranging between 0.2...0.6 g/dl. The limiting viscosity indices have been evaluated from the common intercept of the reduced and inherent viscosity extrapolations to infinite dilution [13].

### 2.2 Light Scattering and Interferometry

The light scattering measurements have been carried out in the same solvent, by a SOFICA type photogoniodiffusiometer. The apparatus was calibrated with benzene using the supplied glass standard, according

to the working instructions, the calibration being tested by determining the molecular weight of a standard polystyrene sample.

The optical purification of the solution was accomplished by filtration through a $G_5$ filter crucible under inert gas pressure. The determinations were run using monochromatic unpolarized light of 5 461 Å and for computation the R a y l e i g h ratio of benzene, $R_B = 16.3 \times 10^{-6}$ cm$^{-1}$.

To estimate the molecular weight, the accurate value should be known of the refraction index increment ($dn/dc$), since it influences the $\bar{M}_w$ value to a great extent [14]. As this value was not found in the literature for PET in Ph : TCE (1 : 3 vol.), it was determined by means of a Z e i s s laboratory interferometer, calibrated for $\lambda = 5\,461$Å. To eliminate the diffusion effects, an appropriate experimental technique was used, introducing initially the solvent into both interferometer celles and adding then gradually more and more concentrated solution to one of the cells, so that the shift of the interference fringes was entirely controlable.

The dependence of the solution refraction index on the polymer concentration is given by the relationship [15]...[17] :

$$n - n_0 = a_1 c + a_2 c^2, \tag{1}$$

where $n$ and $n_0$ denote the refraction indices for solution and solvent, respectively, and $c$ is the solution concentration, (g/ml).

The relation (1) can also be written as :

$$\frac{n - n_0}{c} = \frac{dn}{dc} = a_1 + a_2 c. \tag{2}$$

Plotting therefore $n - n_0$ versus $c$ a straight line is obtained whose slope gives the value of the refraction index increment ($dn/dc$).

In case of the PET—Ph : TCE system the obtained straight line represented in Fig. 1 suggests the value of 0.072 ml/g for $dn/dc$.

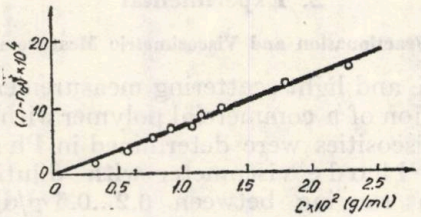



Fig. 1. — Dependence of the refractive index on the solution concentration.

The concentrations of the solutions used for light scattering measurements ranged between 0.1 and 0.6 g/dl, the obtaining data being computed according to the Z i m m's method [18].

## 3. Results and Discussion

### 3.1 The $[\eta]$—$\overline{M}_w$ Correlation

By plotting in double logarithmic coordinates the dependence of the limiting viscosity index $[\eta]$ on the weight average molecular weight, $\overline{M}_w$, as measurrred by ligth scattering, for different fractions of PET, a straight line was obtained, (Fig. 2), which may be described by the following relationship:

(3) $$[\eta] = 3.05 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0,70} \text{ dl/g}$$

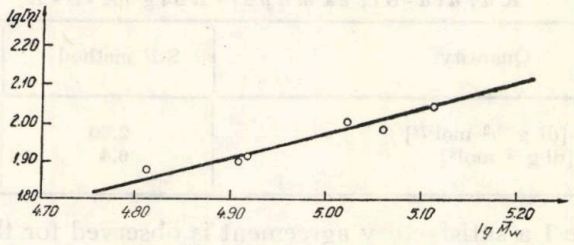



Fig. 2. — $[\eta]$ — $\overline{M}_w$ relationship for PET in Ph : TCE (1 : 3), at 25°C.

The values of the coefficients in Eq. (3) found by us are situated within those reported by W a l l a c h [4] for unfractionated samples in the PET—TFA and PET—Ph : TCE (3 : 5) systems. The value of 0.70 for the exponent of $\overline{M}_w$ in Eq. (3) is, however, smaller than that obtained by the end group method [6], [7] but which is recommended only for samples of lower average molecular weight.

However our results seem to be more reliable, taking into account that our light scattering measurements were extended over a broad range of molecular weights, that the $\overline{M}_w$ value is closer to the $\overline{M}_z$ value and that $[\eta]$ was estimated in this paper from measurements at several concentrations and not only from one single concentration like in papers [7] and [10] and that the runs were carried out on PET fractions.

### 3.2 Determination of the Structural-Thermodynamic Parameters of the Macromolecular Chain

According to the present theories [19]...[25], the $[\eta]$ and $\overline{M}_w$ measurements for polymer fractions enable the determination of the $K_\theta$ and $B$ values and, consequently, the estimation of the unperturbed size of the macromolecular chain $(\overline{r}_0^2)$, the $(\overline{r}_0^2/M)^{1/2}$ ratio as well as the sterical factor $\sigma$ which reflect the flexibility degree of the macromolecular chain. Of the literature recommended equations have been chosen, the K u r a t a-S t o c k m a y e r-R o i g [19], [20] relationships:

(4) $$\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} = K_\theta^{2/3} + 0.363\Phi_0 B\left[g(\alpha)\frac{M^{2/3}}{[\eta]^{1/3}}\right]$$

and respectively, S t o c k m a y e r-F i x m a n [21]:

$$(5) \qquad \frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K_\theta + 0.51\Phi_0 BM^{1/2},$$

where $K_\theta$ is a characteristic constant of the polymer and $B$ depends on the interractions in the polymer — solvent system.

The corresponding plots for PET in Ph : TCE (1 : 3) are shown in Fig. 3 and the derived values for $K_\theta$ and $B$ listed in Table 1.

**Table 1**

*The $K_\theta$ and B Values Computed According to Stockmayer-Fixman (S-F) and Kurata-Stockmayer-Roig (K-S-R)*

| Quantity | S-F method | K-S-R method |
|---|---|---|
| $K_\theta \times 10^3$, [dl $g^{-3/2}$ $mol^{1/2}$] | 2.60 | 2.62 |
| $B \times 10^{28}$, [dl $g^{-2}$ $mol^2$] | 6.4 | 7.7 |

In Table 1 a satisfactory agreement is observed for the $K_\theta$ values but rather poor for the $B$ parameter [22]. These $B$ values lead to a mean second virial coefficient, $A_2$, of $2.1 \times 10^{-4}$ cm$^3$ g$^{-2}$ mol, corresponding fairly well with the mean value derived from the Zimm diagram.

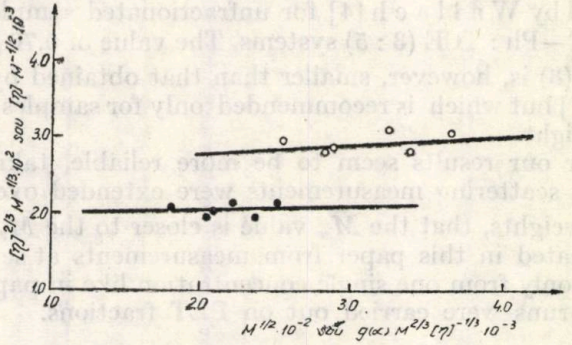



Fig. 3. — The *K-S-R*(. . .)and *S-F* (o o o) diagrams for PET in Ph : TCE (1 : 3).

Using these experimental values for $K_\theta$, the conformational parameters of macromolecular chain $(\bar{r}_0^2/M)^{1/2}$ and $\sigma$ have been computed. Together with the literature data these values are listed in Table 2.

The obtained value of 1.41 for $\sigma$ is rather small compared to those of other polymers with *p*-phenylen groups in macromolecular chain [4], [19], [26], [27]. This probably may be explained by the fact that the presence of flexibles groupes CO and $CH_2$ in PET would cause a higher flexibility comparing to that of other polymers with *p*-phenilen groups. Otherwise, the $T_g$ of PET, determined experimentally by us using the DSC method, shows a relatively low value (70°C) [28] which indicates a rather high flexibility although the macromolecular chain contains bulky substituents in comparison to other polymers.

**Table 2**

*Structural Parameters of the Macromolecular Chain*

| Quantity \ Method | Own data | | Literature data [4] | |
|---|---|---|---|---|
| | S-F | K-S-R | S-F | K-S-R |
| $(\overline{r_0^2}/M)^{1/2}\ 10^{11}$ cm | 967 | 970 | 984 | 1 010 |
| $\sigma$ | 1.40 | 1.41 | 1.45 | 1.47 |

## 4. Conclusions

1° PET fractions have been studied by viscosimetry and light scattering measurements in phenol : tetrachlorethane solutions (1 : 3).

2° The constants $K$ and $\nu$ of the Mark-Houwink equation were found to be $3.05 \times 10^{-4}$ dl/g and 0.70, respectively.

3° Also the structural-thermodynamic parameters have been estimated using the Kurata-Stockmayer-Roig and the Stockmayer-Fixman methods, the obtained values being of $2.62 \times 10^{-3}$ and $2.60 \times 10^{-3}$, respectively, for $K_\theta$ and of $7.7 \times 10^{-28}$ and $6.4 \times 10^{-28}$, respectively, for $B$.

4° The unperturbated sizes computed using then $K_\theta$ values are of $(\overline{r_0^2}/M)^{1/2} = 970 \times 10^{-11}$ and $\sigma = 1.41$.

*Received, August 31, 1978*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Departement of Physical Chemistry*

## REFERENCES

1. Вырский П. Ю., Клаповская О. А., Андрянова Н. В., Алкаева О. Ф., Высок. соедин., **AX**, 7, 1688 (1968).
2. Малцева Н. Г., Цыбанов И. Ф., Айзенштейн И., Хим. Волокна, *1*, 26 (1971).
3. Vasile C., Onu A., Popa T., Matei T., Materiale Plastice, **10**, 631 (1972).
4. Wallach M. S., Makromol. Chem., **103**, 19 (1967).
5. Moore L. D., Polym. Preprints, **1**, 234 (1960).
6. Conix A., Makromol. Chem., **26**, 226 (1958).
7. Griehl W., Neue S., Faserforsch. u. Textiltech., **5**, 423 (1954).
8. Moore W. R., Sanderson D., Polymer, **9**, 153 (1968).
9. Skwarski T., Zeszyty Nauk, Politechn. Lodz, Chem., **15**, 25 (1965).
10. Turska-Kusmierz E., Skwarski T., Prace Inst. Wlokiennictwa, **2**, 49 (1953).
11. Marshall J., Todd A., Trans. Faraday Soc., **49**, 67 (1953).
12. Hergenrother W. L., Nelson Ch., J. Polym.. Sci., **12**, 2905 (1974).
13. Huggins M., J. Amer. Chem. Soc., **64**, 2716 (1942).
14. Stacey K. A., *Light Scattering in Physical Chemistry*. Butherworth, London, **1956**.
15. Elting E., Parts A. G., Makromol. Chem., *82*, 270 (1965).
16. Huglin B. M., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 4003 (1965).
17. Lapcik L., Sundelof L. O., Chemical Scripta, **2**, 41 (1972).
18. Zimm P., J. Chem. Phys., **16**, 1099 (1948).
19. Kurata M., Stockmayer W. H., Fortschr. Hochpolym. Forsch., **3**, 196 (1963).
20. Kurata M., Stockmayer W. H., Roig A., J. Chem. Phys., **33**, 151 (1960).
21. Stockmayer W. H., Fixman M., J. Polym. Sci., **1**, 137 (1963).
22. Flory P. J., Fox T. G. Jr., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1904 (1951).

23. Guaiata M., Chiantore O., Makromol. Chem., *175*, 3071 (1974).
24. Ptitsyn O. B., Polymer Sci. USSR, **3**, 9068 (1962).
25. Inagaki H., Suzuki H., Kurata M., J. Polym. Sci., **C 15**, 409 (1966).
26. Shultz G. V., Horbach A., Makromol. Chem., *29*, 93 (1959).
27. Wallach M. L., Polymer Preprints, **6** (1), 53 (1965).
28. Onu A., Schneider I. A., unpublished data.

## RELAȚIA VÎSCOZITATE — MASĂ MOLECULARĂ PENTRU POLI(ETILENTEREFTALAT)

(Rezumat)

S-au studiat fracțiuni de PET prin vîscozimetrie și difuzia luminii în soluții de fenol — tetracloretan (1 : 3). Constantele $K$ și $\nu$ din ecuația Mark-Houwink s-au găsit a fi egale cu $3{,}05 \cdot 10^{-4}$ dl/g și respectiv 0,70. Din relația $[\eta] = \overline{M}_w$ s-au calculat parametrii structural-termodinamici, $K_\theta$ și $B$, pe baza metodelor Kurata-Stockmayer-Roig și Stockmayer-Fixman găsindu-se valorile de $2{,}62 \cdot 10^{-3}$ și $2{,}60 \cdot 10^{-3}$ pentru $K_\theta$ și respectiv $7{,}7 \cdot 10^{-28}$ și $6{,}4 \cdot 10^{-28}$ pentru $B$. Dimensiunile neperturbate calculate pe baza valorii $K_\theta$ sînt egale cu $(\overline{r_0^2} / M)^{1/2} = 970 \cdot 10^{-11}$ cm iar $\sigma = 1{,}41$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 546.72 ; 545,33

# DETERMINAREA AMPEROMETRICĂ A FIERULUI (III)

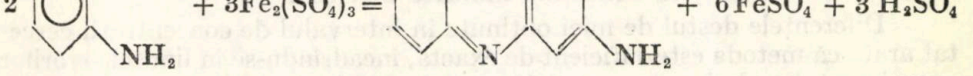
DE

M. FURNICĂ

## 1. Introducere

Cercetările anterioare privind interacțiunea *o*-fenilendiaminei (*o*-FDA) cu Fe(III) [1], [2] au evidențiat faptul că *o*-FDA reacționează imediat și cantitativ cu Fe(III).

Acest rezultat a sugerat ideea instituirii unei metode de determinare amperometrică a Fe(III) cu *o*-FDA, în mediu apos. Metoda se bazează pe reacția :




care are loc în mediu acid (pH = 2).

## 2. Partea experimentală

Determinările s-au efectuat la un polarograf LP-55. În calitate de electrod indicator s-a folosit electrodul picător de mercur, iar ca electrod de referință s-a utilizat un electrod de calomel saturat, legat de celula de titrare printr-o punte electrolitică umplută cu soluție de agar-agar 3% în soluție saturată de clorură de potasiu. Ca electrolit indiferent s-a folosit azotat de sodiu. Soluția de *o*-FDA s-a preparat din produsul purificat prin mai multe recristalizări, iar soluția de Fe (III) s-a obținut din alaun feri-amoniacal p.a.

Soluția de reactiv s-a adăugat dintr-o microbiuretă de 2 ml. Titrarea s-a efectuat la −0,2 V, după curentul catodic dat de soluția de Fe(III).

S-a stabilit următorul mod de lucru.

Un volum determinat din soluția de Fe(III), cu un conținut de 0,167 pînă la 1,675 mg Fe/ml, avînd pH = 2, se introduce în celula de titrare, peste care se adaugă 1 ml soluție de $NaNO_3$ 1 N, 1 ml soluție de gelatină 0,1% și se completează pînă la 10 ml cu soluție de HCl $1.10^{-2}$ M. Prin dopul de cauciuc al celulei trec : electrodul picător de mercur, vîrful microbiuretei, puntea electrolitică, tubul pentru barbotarea și tubul pentru evacuarea hidrogenului. Înainte de adăugarea reactivului, prin soluția de titrat se trece hidrogen, timp de 20 min.

Titrarea se efectuează cu o soluție proaspătă și incoloră de *o*-FDA $1.10^{-2}$M, în porțiuni de cîte 0,01 ml, pentru cantități mici de Fe (III) și în porțiuni de cîte 0,05 ml, pentru cantități mai mari de Fe (III) (0,5...1,117 mg Fe/10 ml). După fiecare adaos de reactiv se trece hidrogen, timp de 2...5 min.

Forma curbei de titrare este redată în fig. 1.

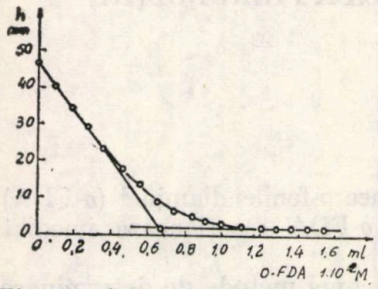



Fig. 1. — Curba titrării amperometrice a 1,117 mg Fe (III) cu *o*-FDA $1.10^{-2}$ M.

Tabelul 1

*Rezultatele obținute la titrarea amperometrică a Fe (III) cu o-FDA*

| Fe(III) [mg] luat | Fe(III) [mg] găsit | Diferența | Eroarea % |
|---|---|---|---|
| 1,675 | 1,667 | —0,008 | —0,47 |
| 1,396 | 1,390 | —0,006 | —0,42 |
| 1,117 | 1,113 | —0,004 | —0,35 |
| 0,837 | 0,853 | +0,016 | +1,90 |
| 0,553 | 0,553 | 0,000 | 0,00 |
| 0,390 | 0,384 | —0,006 | —1,53 |
| 0,279 | 0,280 | +0,001 | +0,35 |
| 0,167 | 0,176 | +0,009 | +5,38 |

În tabelul 1 sînt redate rezultatele obținute la titrarea diferitelor cantități de Fe (III) în condițiile indicate mai sus.

Diferențele destul de mici obținute în intervalul de concentrații cercetat arată că metoda este suficient de exactă, încadrîndu-se în limitele erorilor experimentale admise de metodele experimentale de analiză.

Titrarea nu poate fi efectuată în prezența ionilor cu caracter oxidant.

*Primită la 7 aprilie 1978*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de chimie fizică*

## BIBLIOGRAFIE

1. Papafil M., Furnică M., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, 8, *1*, s. I C, 191 (1962).
2. Furnică M., Bul. Inst. polit., Iași, XXIV (XXVIII), *3 — 4*, s. II (1978).

## LA DÉTERMINATION AMPÉROMÉTRIQUE DU Fe (III)

(Résumé)

On propose une méthode de dosage ampérométrique du Fe(III), en milieu acide, avec *o*-phénylènediamine, selon le courant cathodique de la solution de Fe(III) sur l'électrode à gouttes de mercure.

On a realisé le titrage à un potential de — 0,2 V par rapport à l'électrode au calomel saturé. Comme électrolyte de base on a utilisé une solution de $NaNO_3$ 0,1 M.

On a pu doser par cette méthode de faibles quantités de fer (jusqu' à 0,167 mg Fe(III)/ml.) Les oxidants gènent la détermination.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 66.047.7

# THE MECHANISM OF MATERIAL DRYING
## V. LIQUID EVAPORATION FROM CAPILARIES

BY

GH. CRISTIAN, I. IBĂNESCU and LIVIU POPOVICI

## 1. Introduction

The porous materials show a complex system of pores with different diameters and lengths which may communicate either between them or with the surrounding medium. In case of certain pores partially filled with water and having cross sections large enough, the attraction forces between liquid and material exceed the bond strengths between the liquid molecules so that a convex meniscus is formed which determines the liquid rising in pores. The climbing height depends on the porous medium structure, the surface tension, the liquid viscosity, etc.

The drying process consists in both the capillary shift of the liquid within the material and the vapor diffusion through the material and the external boundary layer. This process can be accelerated by the use of the thermal energy which intensifies the liquid transport within capillaries and the moisture conversion from liquid into vapor state.

The drying of materials bathed on the surface by the drying agent starts always at the surface where the drying rate keeps constant and equals the liquid evaporation rate on a surface. As a result of liquid evaporation at the surface a moisture gradient appears within the material thickness which determines the moisture migration from inside to the drying surface. So long as the migration rate of the moisture within the material is higher than the evaporation rate at the surface the material surface is continuously fed with humidity and the drying rate keeps constant. When the moisture migrating towards material surface becomes smaller than that drying out the drying surface shifts within the material and the drying rate begins to decrease [1].

The capillary shift of the moisture within the material can be reproduced by means of a very simple model consisting of a package of capillaries arranged in order of increasing radia [2], [3]. The rising height of the liquid in capillaries is so much the larger as the smaller the capillary diameter is.

To elucidate the mechanism of material drying a series of experimental determinations concerning the water evaporation from either single or joined capillaries has been carried out. In the present paper the experimental results obtained with capillaries of different diameters are reported as well as a comparison with the theoretical and experimental values.

## 2. Experimental

The experimental trials were carried out on a laboratory equipment described in a previous paper [4]. For experimentals a single capillary of 1.57 mm diameter closed at one end and a system of two joined capillaries one of which was as wide as the above and the other of diameters of 0.32 mm

and 0.62 mm alternatively have been used (Fig. 1). Distilled water has been introduced in capillaries and submitted to evaporation by passing the air across the open end of the capillaries. The liquid level in capillaries has been read by means of a cathetometer. The capillaries were covered with a textile casing permanently moistened so that to maintain the liquid temperature approximately equal to that of the humid thermometer. With every run the lowering of the liquid level in both the single and the joined capillaries was followed. After a certain time from the run beginning the liquid level corresponds to that shown in Fig. 1.

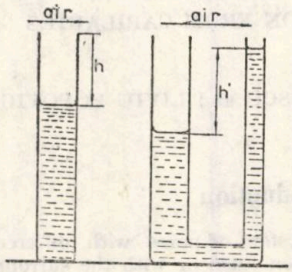



Fig. 1.—System of the experimental capillaries.

As can be seen in Fig. 1 the liquid level in capillaries is different, higher in the single capillary and lower in the joined one. This fact is probably due to the water evaporation at both ends of the joined capillaries. The liquid level in the capillary of smaller diameter was maintained constant at the capillary top due to the instantaneous migration of the liquid from the wider capillary brought about by the capillarity forces.

At the moment when the liquid level within the wider capillary decreased till a certain value $h$, the lowering of the liquid level in the smaller capillary also begins. The difference between the liquid level in the two joined capillaries was maintained constant till the complete evaporation of the liquid from the larger capillary. The lowering of the liquid level in the single capillary proceeds more slowly due to both the liquid level withdrawal inside the capillary from the very beginning yet and to the smaller evaporation surface compared to that of the joined capillaries.

The rate of liquid evaporation depends on the capillary diameter, the temperature and the air velocity. The variation curves of the dried-out liquid height and of the water evaporation rate in capillaries are represented in Figs. 2 and 3.

As can be seen in Figs. 2 and 3 all curves which represent the variation of the dried-out liquid level versus time are of the same shape. The height of the dried-out liquid is so much the larger as the smaller the capillary diameter is.

The experimental results obtained by means of capillaries have been worked out and expressed as a correlation between the evaporation rate and time. At the process beginning a significant decrease of the evaporation rate is noticed accounted for by the occurence beside the resistance of the external boundary layer of an additional resistance namely that to the vapor diffusion through the capillary portion from which the liquid had

already been evaporated. Together with the liquid level decrease the resistance to the vapor diffusion through capillary increases continuously and become process governing.

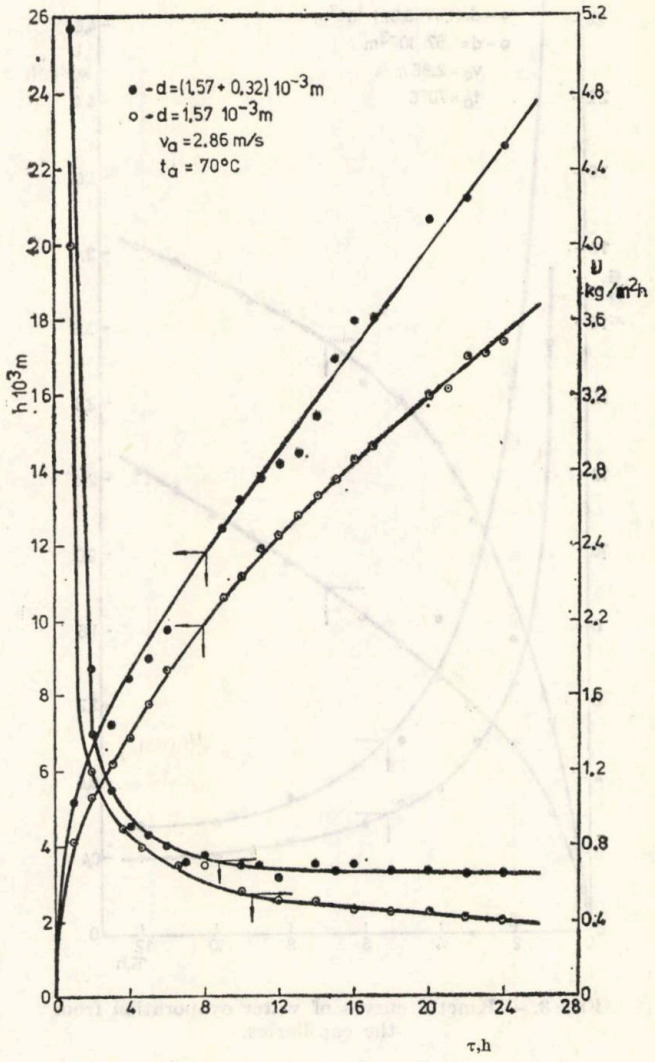



Fig. 2.—Kinetic curves of water evaporation from the capillaries.

To investigate the influence of temperature and air velocity on the evaporation rate of water in capillaries runs have been carried out without passing the air forcedly and at the room temperature. The obtained results, represented in Fig. 4, indicated a much smaller decrease of the liquid level while the evaporation rate was found to decrease only initially and to remain then practically constant.

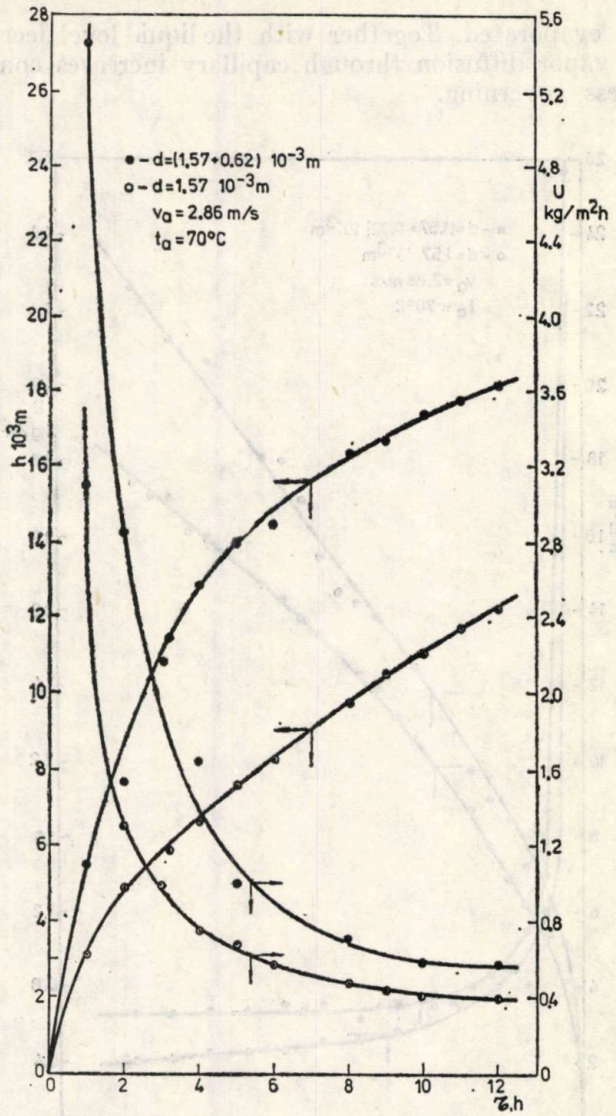



Fig. 3. — Kinetic curves of water evaporation from the capillaries.

The evaporation rate of water from capillaries in a dimensionless form can be determined by means of the equation [5]:

$$\frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + K_{Sh}\,(1 - w)}.$$

In the relation for the maximum evaporation rate corresponding to the moment when the capillary is filled up with liquid as well as in Sherwood

comparator the mass transfer coefficient through the boundary layer at the capillary top intervenes. The value of this coefficient was determined from a criterial equation derived on the basis of experimental results [4]. There is also to be found in S h e r w o o d comparator the effective

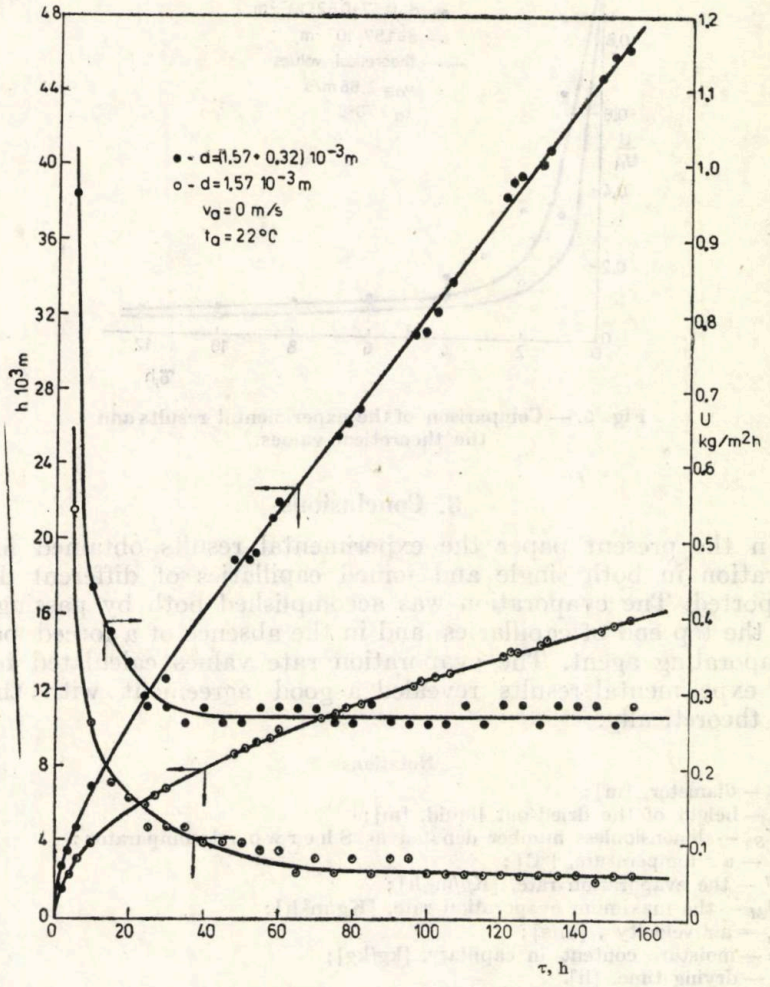



Fig. 4. — Kinetic curves of water evaporation.

diffusion coefficient of vapor through the capillary portion the liquid had been evaporated from. This coefficient was also determined by means of experimental data [1].

The experimental results and the theoretical values were compared for a single capillary and one joined. In this purpose the $U/U_M$ ratio was calculated as a function of the evaporation time (Fig. 5).

As can be seen in Fig. 5 a good agreement is noticed between the experimental results and the theoretical values which is so much the better as we shift towards large values of the dried-out liquid that means great values of the evaporation time.

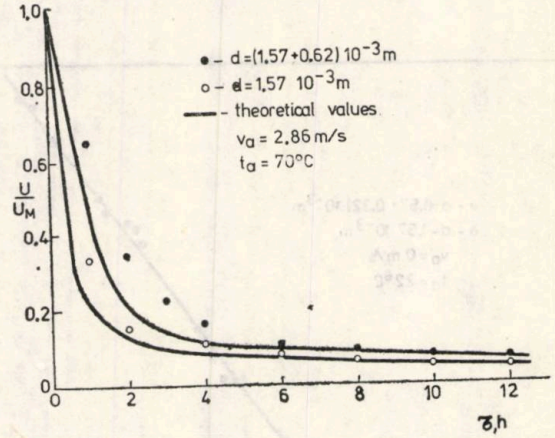



Fig. 5. — Comparison of the experimental results and the theoretical values.

## 3. Conclusions

In the present paper the experimental results obtained for water evaporation in both single and joined capillaries of different diameters are reported. The evaporation was accomplished both by passing the air across the top end of capillaries and in the absence of a forced passing of the evaporating agent. The evaporation rate values calculated by means of the experimental results revealed a good agreement with those predicted theoretically.

### Notations

$d$ — diameter, [m];
$h$ — height of the dried-out liquid, [m];
$K_{Sh}$ — dimensionless number denoted as Sherwood comparator;
$t_a$ — air temperature, [°C];
$U$ — the evaporation rate, [Kg/m² h];
$U_M$ — the maximum evaporation rate, [Kg/m² h];
$v_a$ — air velocity , [m/s];
$w$ — moisture content in capillary, [kg/kg];
$\tau$ — drying time, [h].

*Received, June 17, 1978*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Chemical Engineering*

## REFERENCES

1. Cristian Gh., *Studii de cinetica uscării cu aplicații la polimeri sintetici.* Ph. D. Diss., Polyt. Inst., Jassy, 1976.
2. Krischer O., *Die Wissenschaftlichen Grundlangen der Trocknungstechnik.* Bd. 2, Springer - Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963.

3. Лыков А. В., *Теория сушки*. М., 1968.
4. Tudose R., Cristian Gh., Bul. Inst. polit. Iaşi, XX (XXIV), *3 — 4*, s. II (1974).
5. Tudose R., Cristian Gh., Rev. de Chimie, **25**, *6* (1974).

## MECANISMUL USCĂRII MATERIALELOR
### V. Evaporarea lichidului din capilare

(Rezumat)

Se prezintă rezultatele experimentale obţinute în cazul evaporării apei din capilare de diametre diferite, izolate şi legate între ele. Evaporarea s-a realizat atît prin trecerea aerului peste capătul deschis al capilarelor cît şi în absenţa unei circulaţii forţate a agentului de evaporare. Pe baza rezultatelor experimentale s-a calculat viteza de evaporare care a fost comparată cu valorile teoretice.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 542.941.8 ; 547.568.5 ; 541.128 ; 66.088

# L'INFLUENCE DES DÉCHARGES ÉLECTRIQUES SUR LE PROCESSUS CATALYTIQUE DE DÉHYDROGÉNATION DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

PAR

I. ANTONESCU, VIORICA NICU et MATEI MACOVEANU

## 1. Introduction

Les réactions catalytiques hétérogènes présentent une grande importance tant du point de vue théorique que du celui pratique. Leur réalisations est parfois assez difficile et leurs mécanismes très variés et dans une certaine mesure insuffisamment connus.

L'utilisation d'une décharge électrique qui peut actionner autant sur la surface active du catalisateur que sur la phase fluide de son voisinage, offre certaines possibilités quant à l'étude des phénomènes catalytiques de l'interface catalysateur — fluide, en permettant la modification et éventuellement le controle de ces phénomènes.

On a constaté, généralement, qu'un champ électrique appliquée dans certaines conditions peut influencer les processus catalytiques hétérogènes.

## 2. Résultats expérimentaux

Les recherches ont porté sur la réaction de déhydrogénation de l'alcool éthylique en présence d'un catalysateur d'oxyde de cuivre préparé selon Brayer [1].

L'installation employée dans ce but est représentée dans la Fig. 1 et contient le réacteur proprement dit (*1*), en étant prévue d'un système de chauffage (*2*) et d'un dispositif d'application du champ électrique de haute tension (*3*), du système d'alimentation avec de l'alcool éthylique (*4*), d'un vaporisateur (*5*), d'un rotomètre (*6*), ayant de même un échangeur de chaleur (*7*), un collecteur des épreuves liquides (*8*) et une pipette pour les gaz (*9*).

La puissance consomée durant la décharge a été mesurée à l'aide de certaines voltmètres et ampèremètres, placés d'une façon adéquate dans le circuit secondaire du transformateur de haute tension. Le réacteur [8] a reçu la tension d'un générateur à arc et étincelles du type DG-2 ayant une puissance disponible de 1 KW à la tension maximum de 13 KV. Le débit du gaz dans le réacteur a été de 0,5 $m^3/h$.

On a travaillé à différentes puissances de la décharge en vue d'obtenir des dates relatives à la liaison entre la puissance spécifique et le degré de transformation de l'étanol (fig. 2).

La courbe expérimentale a été tracée avec les valeurs moyennes des degrés de transformation de l'éthanol en acétaldéhyde. Ce degré a été déterminé en utilisant la méthode indiquée par C l a n c y [2]. Dans le tableau 1 ont été donnés les degrés de transformation comparatifs pour quelques-unes des expériences effectuées à la temperature de 110°C.

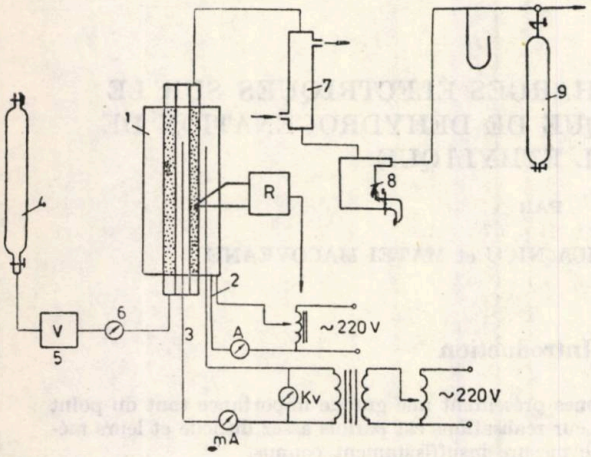



Fig. 1. — Installation de déhydrogération de l'alcool éthylique en présence des catalysateurs et des décharges électriques.

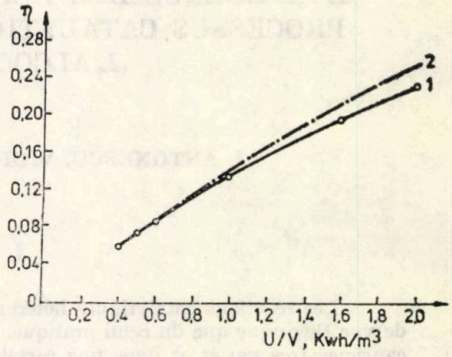



Fig. 2. — La variation du degré de transformation de l'éthanol en fonction de la puissance spécifique : *1* — la curbe expérimentale ; *2* — La courbe théorique.

**Tableau 1**

| Nr. det. | Conversion $\frac{\text{moles } C_2H_5OH_{(T)}}{\text{moles } C_2H_5OH} \cdot 100, [\%]$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sans décharge | Avec décharge | | | | | |
| | | 0,2 KW | 0,25 KW | 0,3 KW | 0,5 KW | 0,8 KW | 1,0 KW |
| 1 | 4,8 | 6,52 | 7,76 | 9,27 | 14,14 | 20,15 | 22,29 |
| 2 | 4,5 | 6,27 | 7,05 | 8,41 | 13,18 | 19,37 | 22,49 |
| 3 | 4,9 | 5,71 | 7,80 | 9,20 | 13,80 | 19,28 | 23,62 |
| 4 | 4,7 | 5,98 | 7,71 | 8,74 | 13,60 | 20,01 | 22,40 |
| 5 | 4,6 | 6,07 | 7,70 | 8,84 | 14,01 | 19,84 | 22,57 |
| 6 | 4,1 | 5,25 | 7,60 | 8,24 | 13,48 | 19,49 | 22,68 |
| 7 | 4,9 | 5,92 | 7,90 | 8,75 | 12,98 | 19,60 | 23,45 |
| 8 | 4,0 | 5,80 | 7,20 | 9,45 | 14,35 | 19,29 | 22,68 |
| 9 | 3,9 | 6,15 | 7,19 | 8,85 | 13,37 | 20,20 | 23,01 |
| 10 | 4,6 | 5,83 | 7,95 | 9,75 | 13,09 | 18,77 | 22,81 |

On remarque une augmentation sensible de la conversion en présence des décharges électriques, c'est-à-dire d'autant plus que la puissance en décharge a été plus grande. À l'accroissement par la suite de la puissance en décharge (au-dessus de 1 KW) on constate une diminution de la conver-

sion en acétaldéhyde, probablement comme une conséquence de l'action énergique de la décharge sur les liaisons C—C en C—H et obtenant des combinaisons plus simples de la forme : $CH_4$, $C_2H_6$, $C_2H_2$, CO, etc. Les analyses effectuées sur le mélange gazeux obtenu ont confirmé la présence des combinaisons ci-dessus.

### 3. Aspects théoriques

L'éthanol peut être déhydrogéné sur des catalysateurs de structures différentes. En général on utilise des catalysateurs de déhydrogénation à activité plus réduite, parce que ceux avec une activité plus élevée comme : Pt, Ni, Pd, donnent naissance à des réactions secondaires et accélèrent en même temps la réaction inverse. Comme on l'a démontré, on a employé comme catalysateur l'oxyde de cuivre. Dans le cristal d'oxyde de cuivre la présence d'un électron ou d'un trou libre signifie en fait la présence d'une valence positive libre, respectivement d'une valence négative.

La réaction catalytique de déhydrogénation de l'alcool éthylique en présence de l'oxyde de cuivre est accélérée par des électrons (classe $n$) et dans le cas de la participation et de la décharge électrique dans ce processus, entre certaines limites, elle est accélérée comme suite de l'augmentation de l'énergie des électrons.

Pour le cas de certaines énergies spécifiques, sufisamment petites, respectivement à certaines puissances petites consomées dans la décharge, leur influence sur le développement des réactions catalytiques se fait insensiblement sentir et le mécanisme de déhydrogénation de l'alcool éthylique se développe selon les trois stades suivants [3] :

$$(1)\quad \begin{cases} C_2H_5OH + L \rightleftarrows C_2H_5OeL + H^*L, \\ C_2H_5OeL + H^*L \rightleftarrows C_2^*H_4OeL + H_2, \\ C_2^*H_4OeL \rightleftarrows C_2H_4O + eL, \end{cases}$$

respectivement l'adsorption, la réaction de surface et celle de désorption.

Dans le cas de la rupture de la liaison O—H a lieu la déhydrogénation et dans celui de la rupture de la liaison C—OH la déhydratation, ce qui se réalise en fonction de la nature du catalysateur ou de la position du niveau Fermi [3], [4].

Si l'on admet un faible recouvrement de la surface du catalysateur (on néglige l'adsorption et la désorption) la réaction chimique de surface est déterminante et les vitesses de réaction pour ces deux processus de décomposition de l'alcool éthylique, respectivement de formation de l'acétaldéhyde, peuvent être écrites de la sorte :

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{dN_{C_2H_4O}}{dt} = \alpha_1 P - \beta_1 N^-_{C_2H_4O} N^+_H - \gamma_1 N^-_{C_2H_4O} N^0_H, \\ \dfrac{dN_{C_2H_5O}}{dt} = \gamma_1 N^-_{C_2H_4O} N^+_H - \delta_1 N^0_{C_2H_5O}. \end{cases}$$

Dans des conditions d'équilibre la vitesse d'apparition de l'acétaldéhyde, si l'on tient compte de la position du niveau F e r m i et en utilisant les expressions données dans [3] pour les degrés de transformation, peut être écrite sous la forme :

$$r_{C_2H_4O} = \left(\alpha_1 \frac{\gamma_1}{\beta_1}\right) \exp\left[\frac{\varepsilon_s^+ - w_H^+}{KT}\right] P = K_0 P \exp\left(-\frac{E - \varepsilon_s^+}{KT}\right). \tag{3}$$

Si l'on applique un champ faible, celui-ci n'influence pas, comme nous l'avons montré, d'une manière sensible, le développement de la réaction catalytique, mais, en même temps que l'augmentation de l'énergie spécifique, il commence à actionner autant sur le catalysateur respectif — l'énergie des électrons et des trous de la zone superficielle — que sur le gaz lui-même.

Au fur et à mesure que le potentiel croît, le niveau F e r m i s'approche de la bande de conduction et la déhydrogénation est accélérée. En même temps le décharge actionne également sur le gaz avec la rupture des liaisons O—H et ensuite C—OH, C—H et C—C (pour des grandes valeurs des potentiels).

Dans ces nouvelles conditions lorsqu'on décrit le mécanisme de réaction et on analyse les équations de la vitesse il faut tenir compte de la présence des deux phénomènes: catalytique et électrique. C'est pour cela qu'il est nécessaire aussi de connaître préalablement le mécanisme de décomposition de l'alcool éthylique en décharge.

L'analyse des produits de réaction à la décomposition en décharge de l'alcool éthylique a prouvé l'existence dans les gaz de refroidissement, de l'acétaldéhyde, de l'éthylène, de l'eau, de l'hydrogène.

En même temps on a constaté, par voie expérimentale, une dépendance entre le degré de transformation et la puissance spécifique dans le cas où le catalysateur est présent.

La réaction supposée selon laquelle aurait lieu la décomposition de l'alcool éthylique en présence de la décharge et du catalysateur serait la suivante:

$$\begin{array}{lcl} 2C_2H_5OH & \xrightarrow{K_1} & C_2H_2 + H_2O \\ & & \uparrow K_3 \\ & \xrightarrow{K_2} & C_2H_4O + H_2 \end{array} \tag{4}$$

Il faut souligner le fait qu'aux grandes valeurs des puissances spécifiques la réaction de décomposition peut aller aussi plus loin jusqu'à obtenir certains produits plus simples.

On a déterminé par voie expérimentale la proportionalité directe entre la vitesse de réaction et la puissance de décharge dans le domaine 0.2...1 KW. En conséquence, on peut considérer que la vitesse de transformation de l'alcool éthylique este donnée par :

$$-\frac{dN_{C_2H_5OH}}{dt} = (K_1 + K_2) U N_{C_2H_5OH} \tag{5}$$

et la vitesse de formation de l'acétaldéhyde par :

$$\frac{dN_{C_2H_4O}}{dt} = K_2 U N_{C_2H_5OH} - K_3 U N_{C_2H_4O} . \tag{6}$$

En intégrant l'équation (5) de 0 à $t$ et de $N_0$ à $N_{C_2H_5OH}$ on obtient :

$$N_{C_2H_5OH} = N_0 e^{-(K_1+K_2)Ut}, \tag{7}$$

ou bien si l'on introduit au lieu de $t$ le débit $1/V$ et l'on effectue quelques transformations simples on arrive à la relation de calcul du degré de transformation $\eta$, de l'alcool éthylique :

$$\frac{N_0 - N_{C_2H_5OH}}{N_0} = \eta = 1 - e^{-(K_1+K_2)U/V} . \tag{8}$$

Après avoir remplacé l'expression (8) de $N_{C_2H_5OH}$ dans l'équation (6) et après l'intégration et des transformations analogues on obtient la relation pour le degré de transformation de l'acétaldéhyde.

Pour éclaircir le sens physique des constantes de vitesse, on développe la relation (8) en série selon les puissances de $U/V$ et pour des petites valeurs de la puissance spécifique on obtient pour le degré de transformation de l'alcool éthylique l'expression :

$$\eta = (K_1 + K_2)\frac{U}{V}, \tag{9}$$

c'est-à-dire la quantité de l'alcool éthylique transformée en décharge est proportionelle à la puissance spécifique, avec la précision que cette observation n'est pas valable que pour des petites valeurs des puissances spécifiques.

À l'aide de le courbe *1* (fig. 2) on a déterminé $K_1 + K_2$ (la pente de la courbe dans l'origine) et avec cette valeur on a tracé la courbe théorique (eq. (8)).

Pour apprécier l'exactitude dont l'équation établie (éq. (8)) décrit la variation de la variable dépendante $y$ (le degré de transformation) en fonction des valeurs variables independantes $x$ (la puissance spécifique), on a calculé la dispersion résiduelle autour de la surface de régression à l'aide de la relation [7] :

$$s^2_{y,x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - Y_i)^2}{n - 1}, \tag{10}$$

où : le numérateur représente la somme des carrés des déviations des valeurs observés ($y_i$) par rapport aux valeurs calculées ($Y_i$) à l'aide de l'équation (8) ; $n - 1$ représente le nombre des degrés de liberté, $n$ étant le nombre des couples des valeurs $x$, $y$, pour le cas étudié, $n = 6$.

On a trouvé $s^2_{x,y} = 2{,}7377$.

La dispersion des données autour de la surface de regression a été calculée à l'aide de l'expression :

$$Y_1 \pm t_\alpha \sqrt{s^2_{y,x}}, \tag{11}$$

ou les valeurs $t_\alpha$ sont données dans les tableaux avec la distribution S t u d e n t, pour un certain niveau de confiance $\alpha$ et pour les degrés de liberté avec lequels on a calculé la dispersion $s^2_{y,x}$.

Pour $\alpha = 0{,}05$ on trouve $t_{0,05(5)} = 2{,}571$.

En remplaçant dans l'expression (11) les valeurs $s^2_{y,x}$ et $t_\alpha$, on trouve que dans 95% des cas les différences entre les valeurs observées, $y_i$, et celles calculées avec l'équation (8) s'encadrent entre les limites :

$$Y_i \pm 4{,}25\%.$$

En conséquance, on peut affirmer que l'équation trouvée décrit d'une manière satisfaisante les données éxperimentales. Il faut souligner que cette conclusion est juste pour le domaine dans lequel on a conduit les expériences.

## 4. Conclusions

De l'étude des deux mécanismes séparés pour la transformation de l'alcool éthylique — catalytique et en décharge — on peut tirer certaines conclusions qui en dernière analyse permettent à trouver un mécanisme unique pour l'action combinée des deux phénomènes et à déterminer une équation de vitesse qui tient compte de tous les facteurs qui la déterminent.

Outre la nécessité de trouver une expression empirique simple pour la vitesse, telle que les résultats obtenus concordent d'une manière satisfaisante a vec les dates expérimentales, il est nécessaire d'imaginer un mécanisme pour représenter convenablement les phénomènes qui se produisent en réalité et qui permet l'extrapolation pour des conditions de travail nouvelles et plus favorables. En même temps la découverte d'un mécanisme réel pourrait élargir les connaissances concernant les processus catalyse — décharge, en vue de trouver une corrélation plus adéquate entre ces deux facteurs.

L'extension des recherches, dans ces conditions, et pour d'autres types de réactions, pour trouver d'éventuelles possibilités d'applications pratiques de ce type de réacteur, pourrait conduire aussi à une accumulation de dates expérimentales nécessaires pour l'étude approfondie des phénomènes nouveaux qui interviennent.

### Notations

$eL$ — l'électron libre (valence libre positive) ;
$E$ — l'energie d'activation de la réaction ;
$K$ — la constante des gaz ;
$K_0 = \alpha_1 \frac{\gamma_1}{\beta_1}$ ;
$K_1$, $K_2$, $K_3$ — les constantes des vitesses de réaction ;
$L$ — le réseau du catalysateur ;
$N_0$ — le nombre de moles de $C_2H_5OH$ entrés dans le réacteur ;
$N_{C_2H_5OH}$, $N_{C_2H_4O}$ — le nombre de moles de $C_2H_5OH$, respectivement de $C_2H_4O$ qui quittent le réacteur ;
$N_{C_2H_4O}$ , $N^0_{C_2H_4O}$ — concentrations des particules à la surface du catalysateur ;
$N^+_H$ — le nombre de particules (H) ionisées ;
$N^0_H$ — le nombre de particules déionisées ;

$P$ — la pression de l'alcool sur le catalysateur ;
$r_{C_2H_4O}$ — la vitesse d'apparition de l'acétaldéhyde ;
$t$ — le temps ;
$U$ — la puissance de la décharge ;
$V$ — le débit ;
$w_{H^+}$ — le niveau des ions d'hydrogène ;
$\alpha_1$, $\beta_1$, $\lambda_1$, $\sigma_1$ — grandeurs avec une signification précise dans la statistique Fermi;
$\varepsilon$ — le niveau Fermi.

*Reçue le 16 juillet 1976*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire d'Inginérie Chimique*

## BIBLIOGRAPHIE

1. Брайера Г., *Руководство по препаративный неорганической химий.* Москва, 1956.
2. Clancy D., Analyt., Chem., *5*, 182 (1956).
3. Popescu A., *Catalyse hétérogène.* U.N.E.A., Alger, 1964.
4. Еремин Е. Н., *Элементы газовой электрохимий.* Москва, 1961.
5. Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering.* New York, 1962.
6. Bădărău E., Popescu I., *Gaze ionizate.* Buc., 1963.
7. Glück A., *Metode matematice în industria chimică.* Ed. Tehn., Buc., 1971.
8. Antonescu I., Nicu V., Brevet R.S.R., nr. *64610*, 1975.

## INFLUENŢA DESCĂRCĂRILOR ELECTRICE ASUPRA PROCESULUI CATALITIC DE DEHIDROGENARE A ALCOOLULUI ETILIC

(Rezumat)

Se studiază acţiunea combinată cataliză—descărcare asupra dehidrogenării alcolului etilic. Prezenţa cîmpului electric poate exercita o acţiune asupra suprafeţei active a catalizatorului, asupra energiei electronilor şi golurilor din zona superficială, cît şi asupra gazului însuşi. Se găseşte o expresie pentru gradul de transformare a alcoolului etilic în acest prooces, în domeniul de puteri în descărcare 0,2...1 KW. Compararea rezultatelor experimentale cu cele teoretice furnizează o concordanţă satisfăcătoare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 541.128 ; 547.33

# STATISTICAL-MATHEMATICAL ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF Y ZEOLITE CATALYSTS IN VARIOUS POLYCATIONIC FORMS OVER THE CONVERSION OF HYDRODECHLORINATION REACTION OF SOME CHLORURATED ORGANIC COMPOUNDS

## I. HYDRODECHCLORINATION OF CHLORBENZENE

BY

N. NAUM, V. ABABI and FLORIN VITAN

## 1. Introduction

The main aim of this paper is to study the influence of the various nickel containing cation exchanged NaY zeolites and the operating conditions over conversion of hydrodechlorination reaction of chlorobenzene.

This paper is a part of one large study of hydrodechlorination reactions of chlorinated organic compounds in order to reduce the toxic activity of them since they occur as chemical wastes.

In the mainly, the reaction is catalyzed by the nickel metal, obtained by reduction of zeolites catalysts with hydrogen.

Regularly, the reduction of nickel is associated with his migration to the external surface, becoming active sites in catalysis of the above mentioned reaction.

In this paper hydrodechlorination reaction of chlorobenzene was carried out over various nickel containing cation exchanged NaY zeolites, in order to study the effect of catalyst type and working conditions over conversion.

The experimental data could be used for both investigation of the effect of the other cations in the polycationic forms over catalyst activity of nickel reduced with hydrogen and establishing the operating parameters for hydrodechlorination reaction of chlorobenzene.

## 2. Experimental Method

Experimental data were obtained on a pulse microreactor system, wich consists of a microreactor connected to a chromatographic column located inside a gas chromatograph oven. The micro-catalytic technique, originally developed by E m m e t t et al. [1], is now a common tool in heterogenous catalysis studies. The reactant is injected directly into the

carrier gas stream before the reactor and is carried through the reactor and over the catalyst bed. Reaction products leaving the reactor are swept directly into column by the carrier gas.

As carrier gas employed hydrogen, the same gas was used for reduction of zeolites *in situ*. The catalysts used in this study include : NiNaY, $NiNH_4Y$, NiCaNaY, NiCeNaY, NiCoNaY and NiCuNaY, simbolyzed as follows : $C_1$, $C_2$, $C_3$, $C_4$, $C_5$ and $C_6$.

The chlorobenzene reactant used in this reaction was reagent grade with puritys greater than 99.9%.

The microreactor unit was connected to the injection part of a Varian Aerograph model 1 200 FID chromatograph to analyse the reaction products.

A 20 foot by 1/8 inch o.d. 10% (w.t.) Carbowax 20 MTPA on chromosorb WHP 80...100 mesh column was used in the separation of the chlorobenzene reaction products.

During the experimental work, the contact time between reactant and catalyst as well as the pressure of carrier gas (125 psig) were kept constant.

The hydrogen was passed over the catalyst bed continuously at a flow rate 40 cc/min for 1 hour, to effect reduction of the metal cations.

The temperatures of reduction were 370° and 530°C.

After reduction of catalyst, the temperature of reaction is adjusted to 370°C, and reactant is injected into the carrier gas stream, with pulse sizes ranged from 0.05...0.5 μl. The catalyst bed was maintained constant. The reaction mechanism scheme is :

$$C_6H_5Cl \xrightarrow{-HCl} C_6H_6.$$

Also, was detected very small conversions to cyclohexane and biphenil.

Conversions to these trace products are negligible compared to the conversion to benzene, therefore they were not accounted. The conversion was expressed as mole percent benzen, found in reaction products.

Taking into account the made of performing the experiments, a „Black-box" experimentation can be considered.

This type of experimentation assumes a certain structure in wich the inputs represent different parameters situated at various levels that influence the system, as well as possible external disturbances, and the outputs represent the answer of the system to them (Fig. 1 *a*).

Generally, the „Black-box" experimentation gives an answer for each group of inputs. Using the outputs we can establish the mathematical model of the system behaviour. These data can be employed either to optimize the system, directly through their numerical analysis according to statistical-mathematical procedures or can be transformed in an analytical expression (if it is possible) using the optimization techniques proper for this case [3]. In our experiment the inputs are temperature of reduction, volume of injected reactant and type of calatyst.

During the experimentation we used two levels for temperature, three levels for reactant volume and six levels for catalyst (six catalysts).

A combination of relative levels to different factors makes up an experiment. For each experiment corresponds one or several outputs of the system, their values being dependent on different levels choice of the parameters taken into account.

Depending on the investigation goal, we can analyse the value of all outputs or only of some of them. In the present paper, we have examined only the conversion of chlorobenzene into benzene, on other words we took account only this answer of the system (Fig. 1 *b*).

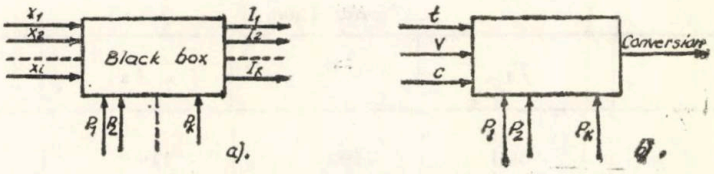



Fig. 1. — Inputs and outputs of the system.

The experimental program was made up on the basis of the high order factorial experiments which do offer the number of experiments strict by necessary in order to detach the conclusions as regards the influence of catalyst reduction temperature, reactant volume and type of catalyst over conversion.

## 3. Analyses of the Experimental Data

The experimental data were summarized in Table 1. Figures in this table represent the determined value of conversion, expressed as mole percent of benzene, in the reaction products.

**Table 1**

*Conversion of Chlorobenzene*

| | $t_1 = 370°C$ | | | $t_2 = 530°C$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V_1 = 0.05$ µl | $V_2 = 0.1$ µl | $V_3 = 0.5$ µl | $V_1$ | $V_2$ | $V_3$ |
| $C_1$ | 66.7 | 52.5 | 29.0 | 92.2 | 87.5 | 78.1 |
| $C_2$ | 89.9 | 75.4 | 50.6 | 39.4 | 34.4 | 9.8 |
| $C_3$ | 65.2 | 43.3 | 27,4 | 70.1 | 57.1 | 44.5 |
| $C_4$ | 19.6 | 17.8 | 3.6 | 37.6 | 18.4 | 15.8 |
| $C_5$ | 8.7 | 9.5 | 4.5 | 68.9 | 67.3 | 23.9 |
| $C_6$ | 9.0 | 6.5 | 7.8 | 7.1 | 6.2 | 6.0 |

Being a factorial experiment with three parameters and one of them having a relative high number of levels (catalyst) we use the algorithm for high order factorial experiments, which requires the decomposition of the analysis table (Table 1) wich several levels in more tables with two levels.

For this goal, we eliminate step by step a factor from the initial table, according to the following procedure [4]: a) the first factor is eliminated (catalyst), by addition of the determined values of each level of this factor, one obtains a table with two factors denominated $tV$ (interaction notation of uneliminated factors); b) then we eliminate succesively all factors obtaining three partial tables with two factors, namely $tV$, $tC$ and $VC$.

The three partial tables are presented below

**Table 2**

*Partial Table tV*

| | $V_1$ | $V_2$ | $V_3$ | Total |
|---|---|---|---|---|
| $t_1$ | 259.1 | 205 | 118.9 | 583 |
| $t_2$ | 315.3 | 270.9 | 178.1 | 764.3 |
| Total | 574.4 | 475.9 | 297 | 1 347.3 |

**Table 3**

*Partial Table tC*

| | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ | $C_6$ | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_1$ | 144.2 | 215.9 | 135.9 | 41 | 22.7 | 23.3 | 583 |
| $t_2$ | 257.8 | 83.6 | 171.7 | 71.8 | 160.1 | 19.3 | 764.3 |
| Total | 402 | 299.5 | 307.6 | 112.8 | 182.8 | 42.6 | 1 347.3 |

**Table 4**

*Partial Table VC*

| | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ | $C_6$ | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $V_1$ | 158.9 | 129.3 | 135.3 | 57.2 | 77.6 | 16.1 | 574.4 |
| $V_2$ | 140 | 109.8 | 100.4 | 36.2 | 76.8 | 12.7 | 475.9 |
| $V_3$ | 103.1 | 60.4 | 71.9 | 19.4 | 28.4 | 13.8 | 297 |
| Total | 402 | 299.5 | 307.6 | 112.8 | 182.8 | 42.6 | 1 347.3 |

Further on, the data from the three tables were processed using bifactorial dispersional analysis with the remark that in partial table $tV$, the factor $C$, eliminated, has figured in the initial table on six levels, in table $tC$, the factor $C$ has figured in the initial table on three levels, in table $VC$ the factor $C$ has figured in the initial table on three levels and, finaly, in table $VC$, the factor $t$ has figured in the initial table on two levels. This remark was considered at freedom degree establishing used at calculation of dispersions caused by each factor and by their interaction.

Through dispersional analysis we investigate the effect of passing of the factors from a level to another and their interaction. (The interaction between two factors occur in the case in which the effect of one factor depends on the level on which the other factor is.)

Using the data from partial tables, the dispersions caused by the considered factors and their interaction, as well as the residual dispersion are performed. Ratio of factors dispersions and those caused by interaction of residual dispersion leads to a value symbolyzed with $F$, which is compared to critical values of F i s h e r's distribution, at a significant threshold equal to 0.05 and 0.01 (F i s h e r's test is done).

**Table 5**

*Dispersional Analysis*

| Dispersion source | | $F = \frac{s^2}{s_r^2}$ | $F_{0.05}$ $F_{0.01}$ |
|---|---|---|---|
| Between columns | $t$ | 6.322 | 5.99 13.74 |
| | $V$ | 11.41 | 5.14 10.92 |
| | $C$ | 21.083 | 4.39 8.75 |
| Between rows | $tV$ | 0.0141 | 5.14 10.92 |
| | $tC$ | 10.63 | 4.39 8.75 |
| | $VC$ | 0.647 | 4.06 7.87 |

## 4. Discussion

Comparing $F$ with $F_\alpha$ from Table 5 shows that level modification of the factors $t$, $V$ and $C$ influences in a significant manner the conversion in 95% cases, and modification of factors $V$ and $C$ is significant by in 99% cases. Also, one observes that the effect of interaction between the factors $V$ and $t$ and $V$ and $C$ is not significant. On the other words, $V$ influences the reaction yeld independently by the level on which the factors $t$ and $C$ are found. Instead, one observes an interaction between the factors $t$ and $C$, namely $t$ in interaction with type of catalyst influences the conversion of the dehydrochlorination reaction.

To analyse the interaction effect of reduction temperature type of catalyst, the table of $t - C$ interaction is made up (Table 6).

The figures written in this table represent the mean value observed at level combination of the factors $t$ and $C$ from Table 1. To analyse the data summarized in Table 6, are calculated the confidence interval for a significance threshold, $\alpha$, equal to 0.05 and the number of freedom degrees taken in calculation of residual dispersion, obtaining $d \pm 24$.

It means that if in Table 6 the difference between two values of conversion at passing of one factor from a level to another, does not range

Table 6

*Interaction between Reduction Temperature and Type of Catalyst*

| | $C_1$ NiNaY | $C_2$ $NiNH_4Y$ | $C_3$ NiCaY | $C_4$ NiCeY | $C_5$ NiCoY | $C_6$ NiCuY |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_1$ | 48.06 | 72.96 | 45.3 | 13.66 | 7.56 | 7.76 |
| $t_2$ | 85.93 | 27.86 | 57.23 | 23.93 | 53.36 | 6.43 |

in the limits $\pm$ 24, keeping the other factor on the same level, the level modification bands to a significant variation of the conversion. This shows that for a reduction temperature of 370°C, the best yield is obtained with $C_2$ than with $C_1$ or $C_3$ if we observe, that the replacing $C_1$ with $C_3$ does not modify significantly the yield. Replacing $C_3$ or $C_1$ with $C_4$ leads to a significant decreasing of the yield at this level of the reduction temperature. Also, the replacing of $C_2$ by $C_4$ or $C_6$ does not modify significantly the yield. $C_5$ exhibits the same catalytic activity as $C_3$ does.

For catalyst $C_1$, the increase of reduction temperature determines the significant increase of the yield, and for $C_2$ leads to yield decreasing.

For catalysts $C_3$, $C_4$ and $C_6$ the variation of reduction temperature does not influence significantly the yield.

For catalyst $C_5$ the increase of reduction temperature does the same as for $C_1$.

Analysing the data from Table 6, it can be suggested for practical utilization the combination $t_2C_1$, namely catalyst NiNaY reduced at the temperature of 530°C, corresponding to a mean conversion of 86%. Also, it can be suggested the combination $t_1C_2$, namely catalyst $NiNH_4Y$ reduced at the temperature of 370°C, obtaining an approximative yield of 73%.

*Received, December 1, 1976*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of General and*
*Technological Chemistry*

REFERENCES

1. Kokes R. J., Tobin H. Jr., Emmett P. H., J. Am. Chem. Soc., 77, 586 (1955).
2. Gordon S. G., Beveridge, Schecter R., *Optimization: Theory and Practice.* McGraw-Hill, 1970.
3. * * * *Aplicații ale ciberneticii în industria chimică.* Ed. Acad. R.S.R., Buc. 1976.
4. Glück A., *Metode matematice în industria chimică.* Ed. Tehn., Buc., 1971.

ANALIZA STATISTICO-MATEMATICĂ A INFLUENȚEI CATALIZATORILOR ZEOLITICI DE TIP Y ÎN DIFERITE FORME POLICATIONICE ASUPRA RANDAMENTULUI REACȚIEI DE HIDRODECLORURARE A UNOR DERIVAȚI ORGANICI CLORURAȚI

I. Hidrodeclorurarea monoclorbenzenului

(Rezumat)

S-a cercetat influența unor catalizatori zeolitici de tip Y în diferite forme policationice și a condițiilor de lucru asupra randamentului reacției de hidrodeclorurare a monoclorbenzenului.

Reacția este catalizată de nichelul metalic obținut prin reducerea catalizatorului în atmosferă de hidrogen.

S-au testat șase tipuri de catalizatori și s-a analizat, prin metodele statisticii matematice, influența parametrilor de conducere a reacției asupra randamentului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 0.5 ; 665.58

# STOICHIOMETRIA PROCESULUI DE PURIFICARE A SARAMURII DE SONDĂ

DE

C. CALISTRU, LIVIA IFRIM, CORNELIA LEONTE şi AL. SZEP

## 1. Introducere

Utilizarea mijloacelor moderne de prelucrare a informaţiilor şi de elaborare a deciziilor în conducerea ştiinţifică a proceselor chimice, a devenit astăzi, la volumul imens de informaţii sub formă primară, o necesitate de prim ordin.

În condiţiile menţionate, prelucrarea datelor primare nu poate fi efectuată nici de om nici de calculatoarele electronice decît într-o formă sintetică în scopul formulării unor grupuri restrînse de mărimi caracteristice care să descrie semnificativ fenomenul studiat şi să fie uşor interpretabile de utilizatori [1].

Industria chimică anorganică — şi în cadrul acesteia industria produselor sodice — oferă exemple şi posibilităţi nenumărate în acest domeniu. În acest context se înscrie şi lucrarea de faţă, consacrată elaborării modelelor matematice de bilanţ de masă în procesul purificării saramurii de sondă. Prin intermediul acestora se creează posibilitatea urmăririi şi, în continuare, a îmbunătăţirii performanţelor procesului, a conducerii ştiinţifice a acestuia prin intermediul unui număr restrîns de variabile şi cu tehnici moderne de lucru.

## 2. Modele matematice de bilanţ de masă în procesul purificării saramurii de sondă

### 2.1. Schema bloc a procesului

Procesul purificării saramurii de sondă (fig. 1) este alcătuit din următoarele procese componente principale : amestecarea fazelor reactant, precipitarea ionilor de calciu şi magneziu şi separarea fazei lichide de faza

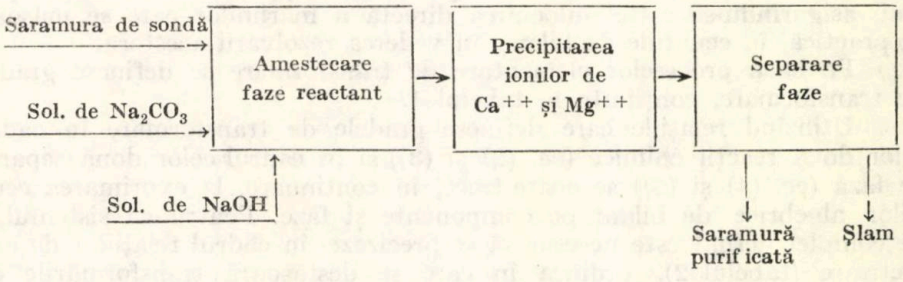



Fig. 1. — Schema bloc a procesului de purificare.

solidă. Întrucît procesul de precipitare a ionilor de calciu și magneziu are loc imediat ce saramura de sondă este pusă în contact cu reactivii de purificare iar procesul separării fazei solide se desfășoară atît în etapa de precipitare propriu-zisă cît și în etapa de separare a fazelor prin sedimentare, în cadrul lucrării de față, la elaborarea ecuațiilor algebrice de bilanț, se vor lua în considerare două procese componente ale procesului de purificare: procesul de precipitare a ionilor de calciu și magneziu (incluzînd aici amestecarea reactanților și reacția chimică de precipitare) și procesul separării fazelor (incluzînd aici separarea prin sedimentare — decantare a solidului de faza lichidă). Pe această cale se simplifică schema de tratare a procesului și numărul mărimilor necesare rezolvării bilanțului, mărimi care trebuie preluate din diferite puncte ale instalației.

### 2.2 Ecuații algebrice de bilanț în procesul de purificare

Ecuația caracteristică a procesului de purificare, la utilizarea ca reactivi de purificare a hidroxidului de sodiu și carbonatului de sodiu, are forma [2]:

$$(1)\quad \begin{aligned}&[Cl^- + SO_4^{2-} + Na^+ + Mg^{2+} + Ca^{2+} + H_2O]_{l_1} + [Cl^- + CO_3^{2-} + Na^+ + \\ &+ H_2O]_{l_1} + [OH^- + Na^+ + H_2O]_{l_2} \rightarrow [Cl^- + SO_4^{2-} + OH^- + \\ &+ CO_3^{2-} + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + H_2O]_l + [CaCO_3]_s + [Mg(OH)_2]_s.\end{aligned}$$

În cadrul ecuației caracteristice sînt incluse următoarele procese elementare de transformare de masă:

$$(2)\quad Ca^{2+}_{[\,]_l} + CO^{2-}_{3[\,]_l} \rightleftarrows CaCO_{3[\,]_l},$$

$$(3)\quad Mg^{2+}_{[\,]_l} + 2\ OH^-_{[\,]_l} \rightleftarrows Mg(OH)_{2[\,]_l},$$

$$(4)\quad CaCO_{3[\,]_l} \rightleftarrows CaCO_{3[\,]_s},$$

$$(5)\quad Mg(OH)_{2[\,]_l} \rightleftarrows Mg(OH)_{2[\,]_s}.$$

Este cunoscut faptul că există diverse posibilități de exprimare a compoziției fazelor reactant și produs de reacție din cadrul procesului de purificare, dintre care componenți reali exprimați ca atare sau sub formă de ioni și componenți fictivi [3], [4]. Dintre aceste posibilități, în cadrul lucrării de față, s-a ales metoda exprimării compoziției fazei lichide prin ioni, asigurîndu-se astfel înlocuirea directă a mărimilor care se măsoară în practică, în ecuațiile de bilanț, în vederea rezolvării acestora.

Pe baza proceselor elementare de transformare se definesc gradele de transformare, conținute în tabelul 1.

Utilizînd relațiile care definesc gradele de transformare în cadrul celor două reacții chimice (ec. (2) și (3)) și în cadrul celor două separări de fază (ec. (4) și (5)) se poate trece, în continuare, la exprimarea ecuațiilor algebrice de bilanț pe componente și faze. Pentru ca sistemul să fie complet definit este necesar să se precizeze, în cadrul relațiilor de concretizare (tabelul 2), ordinea în care se desfășoară transformările din masa de reacție.

**Tabelul 1**

*Relații de definiție a gradelor de transformare*

$$\eta^{(1)}_{Ca^{2+}} = \frac{n^{01}_{Ca^{2+}[\,]_l} - n^{1}_{Ca^{2+}[\,]_l}}{n^{01}_{Ca^{2+}[\,]_l}} = \frac{n^{01}_{CO_3^{2-}[\,]_l} - n^{1}_{CO_3^{2-}[\,]_l}}{n^{01}_{Ca^{2+}[\,]_l}} = \frac{n^{1}_{Ca^{2+}(CaCO_3)\,[\,]_l}}{n^{01}_{Ca^{2+}[\,]_l}} = \frac{n^{1}_{CO_3^{2-}(CaCO_3)\,[\,]_l}}{n^{01}_{Ca^{2+}[\,]_l}}$$

$$\eta^{(2)}_{Mg^{2+}} = \frac{n^{02}_{Mg^{2+}[\,]_l} - n^{2}_{Mg^{2+}[\,]_l}}{n^{02}_{Mg^{2+}[\,]_l}} = \frac{n^{02}_{OH^-[\,]_l} - n^{2}_{OH^-[\,]_l}}{2n^{02}_{Mg^{2+}[\,]_l}} = \frac{n^{2}_{Mg^{2+}[Mg(OH)_2][\,]_l}}{n^{02}_{Mg^{2+}[\,]_l}} = \frac{n^{2}_{OH^-[Mg(OH)_2][\,]_l}}{2n^{02}_{Mg^{2+}[\,]_l}}$$

$$\eta^{(3)}_{Ca^{2+}[\,]_l} = \frac{n^{03}_{Ca^{2+}[\,]_l} - n^{3}_{Ca^{2+}[\,]_l}}{n^{03}_{Ca^{2+}[\,]_l}} = \frac{n^{03}_{CO_3^{2-}[\,]_l} - n^{3}_{CO_3^{2-}[\,]_l}}{n^{03}_{Ca^{2+}[\,]_l}} = \frac{n^{3}_{CaCO_3[\,]_s}}{n^{03}_{Ca^{2+}[\,]_l}}$$

$$\eta^{(4)}_{Mg^{2+}[\,]_l} = \frac{n^{04}_{Mg^{2+}[\,]_l} - n^{4}_{Mg^{2+}[\,]_l}}{n^{04}_{Mg^{2+}[\,]_l}} = \frac{n^{04}_{OH^-[\,]_l} - n^{4}_{OH^-[\,]_l}}{2n^{04}_{Mg^{2+}[\,]_l}} = \frac{n^{4}_{Mg(OH_2\,[\,]_s}}{n^{04}_{Mg^{2+}[\,]_l}}$$

**Tabelul 2**

*Relații de concretizare*

$$n^{01}_{Ca^{2+}[\,]_l} = n^{0}_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}}, \quad n^{01}_{CO_3^{2-}[\,]_l} = n^{0}_{CO_3^{2-}[\,]_{l_2}}, \quad n^{1}_{Ca^{2+}(CaCO_3)\,[\,]_l} = n^{03}_{Ca^{2+}[\,]_l},$$

$$n^{1}_{CO_3^{2-}(CaCO_3)\,[\,]_l} = n^{03}_{CO_3^{2-}[\,]_l}, \quad n_{Ca^{2+}[\,]_l} = n^{1}_{Ca^{2+}[\,]_l} + n^{3}_{Ca^{2+}[\,]_l},$$

$$n_{CO_3^{2-}[\,]_l} = n^{1}_{CO_3^{2-}[\,]} + n^{3}_{CO_3^{2-}[\,]_l}, \quad n^{3}_{CaCO_3[\,]_s} = n_{CaCO_3[\,]_s}, \quad n^{02}_{OH^-[\,]_l} = n^{0}_{OH^-[\,]_{l_3}},$$

$$n^{02}_{Mg^{2+}[\,]_l} = n^{0}_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}}, \quad n^{2}_{OH^-[Mg(OH)_2[\,]_l} = n^{04}_{OH^-[\,]_l}, \quad n^{2}_{Mg^{2+}[Mg(OH)_2][\,]_l} = n^{04}_{Mg^{2+}[\,]_l},$$

$$n_{OH^-[\,]_l} = n^{2}_{OH^-[\,]_l} + n^{4}_{OH^-[\,]_l}, \quad n_{Mg^{2+}[\,]_l} = n^{2}_{Mg^{2+}[\,]_l} + n^{4}_{Mg^{2+}[\,]_l},$$

$$n^{4}_{Mg(OH)_2[\,]_s} = n_{Mg(OH)_2[\,]_s}.$$

Pe baza acestor date s-au stabilit ecuațiile algebrice de bilanț în unități molare și de masă, pe componente și faze, prezentate în tabelele 3 *a* și 3 *b*. Din aceste tabele se remarcă faptul că bilanțul de masă poate fi stabilit dacă se cunosc valorile gradelor de transformare corespunzătoare ecuațiilor (2) ... (5). Cum aceste mărimi sînt mai greu de determinat, avînd în vedere variațiile de volum ale fazei lichide în cadrul procesului de purificare și dificultățile în aprecierea corectă a gradelor de transformare în reacțiile chimice și în separările de fază, s-a căutat să se evite acest neajuns prin exprimarea ecuațiilor sub o formă care să conțină mărimi accesibile direct prin măsurători experimentale. Pentru aceasta s-au introdus o serie de relații de transformare, prezentate în tabelul 4.

**Tabelul 3 a**

*Ecuații de bilanț de masă primare în unități molare*

| Fază | Component | $n$ |
|---|---|---|
| Lichidă | $Na^+$ | $n_{Na^+[\,]_l} = n^0_{Na^+[\,]_{l_1}} + n^0_{Na^+[\,]_{l_2}} + n^0_{Na^+[\,]_{l_3}}$ |
| | $Cl^-$ | $n_{Cl^-[\,]_l} = n^0_{Cl^-[\,]_{l_1}} + n^0_{Cl^-[\,]_{l_2}}$ |
| | $SO_4^{2-}$ | $n_{SO_4^{2-}[\,]_l} = n^0_{SO_4^{2-}[\,]_{l_1}}$ |
| | $Ca^{2+}$ | $n_{Ca^{2+}[\,]_l} = n^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}}(1-\gamma_{Ca^{2+}}+\gamma_{Ca^{2+}[\,]_l})$ |
| | $Mg^{2+}$ | $n_{Mg^{2+}[\,]_l} = n^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}}(1-\gamma_{Mg^{2+}}+\gamma_{Mg^{2+}[\,]_l})$ |
| | $OH^-$ | $n_{OH^-[\,]_l} = n^0_{OH^-[\,]_{l_3}} - 2n^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}}\gamma_{Mg^{2+}}+\gamma_{Mg^{2+}[\,]_l}$ |
| | $CO_3^{2-}$ | $n_{CO_3^{2-}[\,]_l} = n^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_2}} - n^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}}\gamma_{Ca^{2+}}+\gamma_{Ca^{2+}[\,]_l}$ |
| | $H_2O$ | $n_{H_2O[\,]_l} = n^0_{H_2O[\,]_{l_1}} + n^0_{H_2O[\,]_{l_2}} + n^0_{H_2O[\,]_{l_3}}$ |
| | Total | $n_{[\,]_l} = n^0_{[\,]_{l_1}} + n^0_{[\,]_{l_2}} + n^0_{[\,]_{l_3}} - 2n^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}}\gamma_{Ca^{2+}}+\gamma^{2+}_{Ca[\,]_l} - 3n^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}}\gamma_{Mg^{2+}}+\gamma_{Mg^{2+}[\,]_l}$ |
| Solidă | $CaCO_3$ | $n_{CaCO_3[\,]_s} = n^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}}\gamma_{Ca^{2+}}+\gamma_{Ca^{2+}[\,]_l}$ |
| | $Mg(OH)_2$ | $n_{Mg(OH)_2[\,]_s} = n^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}}\gamma_{Mg^{2+}}+\gamma_{Mg^{2+}[\,]_l}$ |
| | Total | $n_{[\,]_s} = n^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}}\gamma_{Ca^{2+}}+\gamma^{+}_{Ca[\,]_l} + n^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}}\gamma_{Mg^{2+}}+\gamma_{Mg^{2+}[\,]_l}$ |

Din datele tabelului 4 rezultă că există două posibilități de concretizare a ecuațiilor algebrice de bilanț în formă secundară, după cum se utilizează ca valori măsurate experimental următoarele perechi de valori:

a) fracția masică (sau molară) a $Ca^{2+}$ și $Mg^{2+}$ în faza lichidă finală ($\overline{X}_{Ca^{2+}[\,]_l}$, $X_{Ca^{2+}[\,]_l}$; $\overline{X}_{Mg^{2+}[\,]_l}$ $X_{Mg^{2+}[\,]_l}$);

b) fracția masică (sau molară) a $OH^-$ și $CO_3^{2-}$ în faza lichidă finală ($\overline{X}_{OH^-[\,]_l}$, $X_{OH^-[\,]_l}$; $\overline{X}_{CO_3^{2-}[\,]_l}$, $X_{CO_3^{2-}[\,]_l}$).

Oricare din cele două perechi de valori se poate determina ușor prin analiza fazei lichide finale și deci bilanțul poate fi stabilit fără dificultăți [5], [6].

Preluînd ca necunoscute perechile de valori $\overline{X}_{Ca^{2+}[\,]_l}$ și $\overline{X}_{Mg^{2+}[\,]_l}$ și apoi $\overline{X}_{OH^-[\,]_l}$ și $\overline{X}_{CO_3^{2-}[\,]_l}$ și înlocuind în ecuațiile de bilanț primare se obțin ecuațiile de bilanț secundare, în unitățile de masă, prezentate în tabelele 5 *a* și 5 *b*.

**Tabelul 3 b**

*Ecuații de bilanț în unități masice*

| Fază | Component | $m$ |
|---|---|---|
| Lichidă | $Cl^-$ | $m_{Cl^-[\,]_l} = m^0_{Cl^-[\,]_{l_1}} + m^0_{Cl^-[\,]_{l_2}}$ |
| | $SO_4^{2-}$ | $m_{SO_4^{2-}[\,]_l} = m^0_{SO_4^{2-}[\,]_{l_1}}$ |
| | $Na^+$ | $m_{Na^+[\,]_l} = m^0_{Na^+[\,]_{l_1}} + m^0_{Na^+[\,]_{l_2}} + m^0_{Na^+[\,]_{l_3}}$ |
| | $H_2O$ | $m_{H_2O[\,]_l} = m^0_{H_2O[\,]_{l_1}} + m^0_{H_2O[\,]_{l_2}} + m^0_{H_2O[\,]_{l_3}}$ |
| | $Mg^{2+}$ | $m_{Mg^{2+}[\,]_l} = m^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} (1 - \eta_{iMg^{2+}} + \eta_{Mg^{2+}[\,]_l})$ |
| | $Ca^{2+}$ | $m_{Ca^{2+}[\,]_l} = m^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} (1 - \eta_{iCa^{2+}} + \eta_{iCa^{2+}[\,]_l}$ |
| | $OH^-$ | $m_{OH^-[\,]_l} = m^0_{OH^-[\,]_{l_2}} - 2\frac{M_{OH^-}}{M_{Mg}} m^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} \eta_{iMg^{2+}} \eta_{Mg^{2+}[\,]_l}$ |
| | $CO_3^{2-}$ | $m_{CO_3^{2-}} = m^0_{CO_3^{2-}[\,]_{l_1}} - \frac{M_{CO_3^{2-}}}{M_{Ca}} m^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} \eta_{iCa^{2+}[\,]} \eta^{2+}_{Ca\ [\,]_l}$ |
| | Total | $m_{[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} + m^0_{[\,]_{l_2}} + m^0_{[\,]_{l_3}} - \frac{M_{Ca} + M_{CO_3^{2-}}}{M_{Ca}} m^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} \eta_{iCa^{2+}} \eta_{Ca^{2+}[\,]_l} - \frac{M_{Mg} + 2M_{OH^-}}{M_{Mg}} m^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} \eta_{iMg^{2+}} \eta_{Mg^{2+}[\,]_l}$ |
| Solidă | $CaCO_3$ | $m_{CaCO_3[\,]_g} = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{Ca}} m^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} \eta_{iCa^{2+}} \eta_{iCa^{2+}[\,]_l}$ |
| | $Mg(OH)_2$ | $m_{Mg(OH)_2[\,]_g} = \frac{M_{Mg(OH)_2}}{M_{Mg}} m^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} \eta_{iMg^{2+}} \eta_{iMg^{2+}[\,]_l}$ |
| | Total | $m_{[\,]_g} = m^0_{[\,]_{l_1}} \left[ \frac{M_{CaCO_3}}{M_{Ca}} \overline{X}^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} \eta_{iCa^{2+}} \eta_{iCa^{2+}[\,]_l} + \frac{M_{Mg(OH)_2}}{M_{Mg}} \overline{X}^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} \eta_{iMg^{2+}} \eta_{iMg^{2+}[\,]_l} \right]$ |

**Tabelul 4**

*Relații de transformare*

$$m^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} \eta_{iCa^{2+}} \eta_{iCa^{2+}[\,]_l} = m^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} - m_{Ca^{2+}[\,]_l}$$

$$m_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} \eta_{iCa^{2+}} \eta_{iCa^{2+}[\,]_l} = (m^0_{CO_3^{2-}[\,]_{l_2}} - m_{CO_3^{2-}[\,]_l}) \frac{M_{Ca}}{M_{CO_3^{2-}}}$$

$$m^0_{Mg^{+2}[\,]_{l_1}} \eta_{iMg^{2+}} \eta_{iMg^{2+}[\,]_l} = m^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} - m_{Mg^{2+}[\,]_l}$$

$$m_{Mg^{2+}[\,]_l} \eta_{iMg^{2+}} \eta_{iMg^{2+}[\,]_l} = \frac{1}{2}(m^0_{OH^-[\,]_{l_3}} - m_{OH^-[\,]_l}) \frac{M_{Mg}}{M_{OH^-}}$$

**Tabelul 5 a**

*Ecuații algebrice de bilanț secundare în unități masice*

| Fază | Component | $m$ |
|---|---|---|
| Lichidă | $Cl^-$ | $m_{Cl^-[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{Cl^-[\,]_{l_1}} + m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{Cl^-[\,]_{l_2}}$ |
| | $Na^+$ | $m_{Na^+[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{Na^+[\,]_{l_1}} + m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{Na^+[\,]_{l_2}} + m^0_{[\,]_{l_3}} \bar{X}^0_{Na^+[\,]_{l_3}}$ |
| | $SO_4^{2-}$ | $m_{SO_4^{2-}[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{SO_4^{2-}[\,]_{l_1}}$ |
| | $H_2O$ | $m_{H_2O[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{H_2O[\,]_{l_1}} + m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{H_2O[\,]_{l_2}} + m^0_{[\,]_{l_3}} \bar{X}^0_{H_2O[\,]_{l_3}}$ |
| | $Ca^{2+}$ | $m_{Ca^{2+}[\,]_l} = m_{[\,]_l} \bar{X}_{Ca^{2+}[\,]l}$ |
| | $Mg^{2+}$ | $m_{Mg^{2+}[\,]_l} = m_{[\,]l} \bar{X}_{Mg^{2+}[\,]l}$ |
| | $OH^-$ | $m_{OH^-[\,]l} = m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{OH^-[\,]_{l_2}} - 2\,(m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} - m_{[\,]_l} \bar{X}_{Mg^{2+}[\,]_l}) \dfrac{M_{OH^-}}{M_{Mg}}$ |
| | $CO_3^{2-}$ | $m_{CO_3^{2-}[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{CO_3^{2-}[\,]_{l_2}} - (m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} - m_{[\,]_l} \bar{X}_{Ca^{2+}[\,]_l}) \dfrac{M_{CO_3^{2-}}}{M_{Ca}}$ |
| | Total | $m_{[\,]_l} = \dfrac{m^0_{[\,]_{l_1}} + m^0_{[\,]_{l_2}} + m^0_{[\,]_{l_3}} - m^0_{[\,]_{l_1}} \left( \dfrac{M_{Mg} + 2M_{OH^-}}{M_{Mg}} \bar{X}^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} + \dfrac{M_{Ca} + M_{CO_3^{2-}}}{M_{Ca}} \bar{X}^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} \right)}{1 - \dfrac{M_{Ca} + M_{CO_3^{2-}}}{M_{Ca}} \bar{X}_{Ca^{2+}[\,]_l} - \dfrac{M_{Mg} + 2M_{OH^-}}{M_{Mg}} \bar{X}_{Mg^{2+}[\,]_l}}$ |
| Solidă | $CaCO_3$ | $m_{CaCO_3[\,]_s} = \dfrac{M_{CaCO_3}}{M_{Ca}} (m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} - m_{[\,]_l} \bar{X}_{Ca^{2+}[\,]_l})$ |
| | $Mg(OH)_2$ | $m_{Mg(OH_2)[\,]_s} = \dfrac{M_{Mg(OH)_2}}{M_{Mg}} (m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} - m_{[\,]_l} \bar{X}_{Mg^{2+}[\,]_l})$ |
| | Total | $m_{[\,]_s} = m^0_{[\,]_{l_1}} \left( \dfrac{M_{CaCO_3}}{M_{Ca}} \bar{X}^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} + \dfrac{M_{Mg(OH)_2}}{M_{Mg}} \bar{X}^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} \right) - m_{[\,]_l} \left( \dfrac{M_{CaCO_3}}{M_{Ca}} \bar{X}_{Ca^{2+}[\,]_l} + \dfrac{M_{Mg(OH)_2}}{M_{Mg}} \bar{X}_{Mg^{2+}[\,]_l} \right)$ |

**Tabelul 5 b**

*Ecuații algebrice de bilanț secundare în unități masice*

| Fază | Component | $m$ |
|---|---|---|
| Lichidă | $Cl^-$ | $m_{Cl^-[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}_{Cl^-[\,]_{l_1}} + m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{Cl^-[\,]_{l_2}}$ |
| | $Na^+$ | $m_{Na^+[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{NaCl^+[\,]_{l_2}} + m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{Na^+[\,]_{l_2}} + m^0_{[\,]_{l_3}} \bar{X}^0_{Na^+[\,]_{l_3}}$ |
| | $SO_4^{2-}$ | $m_{SO_4^{2-}[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{SO_4^{2-}[\,]_{l_1}}$ |
| | $H_2O$ | $m_{H_2O[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{H_2O[\,]_{l_1}} + m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{H_2O[\,]_{l_2}} + m^0_{[\,]_{l_3}} \bar{X}^0_{H_2O[\,]_{l_3}}$ |
| | $OH^-$ | $m_{OH^-[\,]_l} = m_{[\,]_l} \bar{X}_{OH^-[\,]_l}$ |
| | $CO_3^{2-}$ | $m_{CO_3^{2-}[\,]_l} = m_{[\,]_l} \bar{X}_{CO_3^{2-}[\,]_l}$ |
| | $Ca^{2+}$ | $m_{Ca^{2+}[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} - \frac{M_{Ca}}{M_{CO_3^{2-}}} (m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{CO_3^{2-}[\,]_{l_2}} - m_{[\,]_l} \bar{X}_{CO_3^{2-}[\,]_l})$ |
| | $Mg^{2+}$ | $m_{Mg^{2+}[\,]_l} = m^0_{[\,]_{l_1}} \bar{X}^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_2}} - \frac{M_{Mg}}{2M_{OH^-}} (m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{OH^-[\,]_{l_2}} - m_{[\,]_l} \bar{X}_{OH^-[\,]_l})$ |
| | Total | $m_{[\,]_l} = \dfrac{m^0_{[\,]_{l_1}} + m^0_{[\,]_{l_2}} + m^0_{[\,]_{l_3}} - m^0_{[\,]_{l_2}} \frac{M_{Ca} + M_{CO_3^{2-}}}{M_{CO_3^{2-}}} \bar{X}^0_{CO_3^{2-}[\,]_{l_2}} - m^0_{[\,]_{l_2}} \frac{M_{Mg} + 2M_{OH^-}}{2M_{OH^-}} \bar{X}^0_{OH^-[\,]_{l_2}}}{1 - \bar{X}_{OH^-[\,]_l} \frac{2M_{OH^-} + M_{Mg}}{2M_{OH^-}} - \bar{X}_{CO_3^{2-}[\,]_l} \frac{M_{Ca} + M_{CO_3^{2-}}}{M_{CO_3^{2-}}}}$ |
| Solidă | $CaCO_3$ | $m_{CaCO_3[\,]_s} = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_3^{2-}}} (m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{CO_3^{2-}[\,]_{l_2}} - m_{[\,]_l} \bar{X}_{CO_3^{2-}[\,]_l})$ |
| | $Mg(OH)_2$ | $m_{Mg(OH)_2[\,]_s} = \frac{M_{Mg(OH)_2}}{2M_{OH^-}} (m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{OH^-[\,]_{l_2}} - m_{[\,]_l} \bar{X}_{OH^-[\,]_l})$ |
| | Total | $m_{[\,]_s} = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_3^{2-}}} (m^0_{[\,]_{l_2}} \bar{X}^0_{CO_3^{2-}[\,]_{l_2}} - m_{[\,]_l} \bar{X}_{CO_3^{2-}[\,]_l}) + \frac{M_{Mg(OH)_2}}{2M_{OH^-}} (m^0_{[\,]_{l_3}} \bar{X}^0_{OH^-[\,]_{l_3}} - m_{[\,]_l} \bar{X}_{OH^-[\,]_l})$ |

Așa după cum s-a subliniat, stabilirea bilanțului de masă este posibilă prin cunoașterea valorilor numerice ale unei singure perechi de valori, determinarea celei de a doua servind ca o metodă de verificare a preciziei bilanțului. Cunoașterea conținutului de $Ca^{2+}{}_{[]L}$, $Mg^{2+}{}_{[]L}$, $OH^-{}_{[]L}$ și $CO_3^{2-}{}_{[]L}$ simultan, permite, pe lîngă stabilirea obișnuită a bilanțului, calculul necesarului de reactivi de purificare și respectiv reglarea debitelor acestora prin intermediul relațiilor prezentate în tabelul 6.

**Tabelul 6**

*Relații pentru calculul coeficienților de consum*

$$\frac{m^0_{[]_{l_2}}}{m^0_{[]_{l_1}}} = \frac{1}{\bar{X}^0_{OH^-[]_{l_2}}}\left[\frac{2M_{OH^-}}{M_{Mg}}\bar{X}^0_{Mg^{2+}[]_{l_1}} + \left(1+\frac{m^0_{[]_{l_2}}}{m^0_{[]_{l_1}}}+\frac{m^0_{[]_{l_3}}}{m^0_{[]_{l_1}}}-\frac{M_{Mg}+2M_{OH^-}}{M_{Mg}}\bar{X}^0_{Mg^{2+}[]_{l_1}}-\frac{M_{Ca}+M_{CO_3^{2-}}}{M_{Ca}}\bar{X}^0_{Ca^{2+}[]_{l_1}}\right)\left(\bar{X}_{OH^-[]_l}-\frac{2M_{OH^-}}{M_{Mg}}\bar{X}_{Mg^{2+}[]_l}\right)\right]$$

$$+\frac{}{1-\frac{M_{Ca}+M_{CO_3^{2-}}}{M_{Ca}}\bar{X}_{Ca[]_l}-\frac{M_{Mg}+M_{OH^-}}{M_{Mg}}\bar{X}_{Mg^{2+}}}$$

$$\frac{m^0_{[]_{l_2}}}{m^0_{[]_{l_1}}} = \frac{1}{\bar{X}^0_{CO_3^{2-}[]_{l_2}}}\left[\frac{M_{CO_3^{2-}}}{M_{Ca}}\bar{X}^0_{Ca^{2+}[]_{l_1}} + \left(1+\frac{m^0_{[]_{l_2}}}{m^0_{[]_{l_1}}}+\frac{m^0_{[]_{l_3}}}{m^0_{[]_{l_1}}}-\frac{M_{Mg}+2M_{OH^-}}{M_{Mg}}\bar{X}^0_{Mg^{2+}[]_{l_1}}-\frac{M_{Ca}+M_{CO^-}}{M_{Ca}}\bar{X}^0_{Ca^{2+}[]_{l_1}}\right)\left(\bar{X}_{CO_3^{2-}[]_l}-\frac{M_{CO_3^{2-}}}{M_{Ca}}\bar{X}_{Ca^{2+}[]_l}\right)\right]$$

$$+\frac{}{1-\frac{M_{Ca}+M_{CO_3^{2-}}}{M_{Ca}}\bar{X}_{Ca^{2+}[]_l}-\frac{M_{Mg}+2M_{OH^-}}{M_{Mg}}\bar{X}_{Mg^{2+}[]_l}}$$

**2.3 Bilanțul real în procesul de purificare**

Pentru întocmirea bilanțului real s-au utilizat datele prezentate în tabelul 7.

Întrucît în ecuațiile de bilanț concentrația componenților se exprimă în fracții de masă iar în determinările din uzină aceste mărimi se obțin, obișnuit, în diviziuni normale (DN), s-a efectuat transformarea acestora prin intermediul relației:

$$\bar{X}_{A_i} = \frac{\bar{C}_{A_i}(\mathrm{DN})\,E_{A_i}}{20\rho_{[]_l}}.$$

Înlocuind, se obține bilanțul real al procesului de purificare, prezentat în tabelul 8.

Din datele tabelului 8 se remarcă o concordanță bună între mărimile de intrare și ieșire incluse în cadrul bilanțului.

**Tabelul 7**

*Date necesare întocmirii bilanțuiui real*

| Faza | Mărimea | U.M. | Valoarea | Observații |
|---|---|---|---|---|
| Saramură de sondă $[\,]_{l_1}$ | Cantitate | $m^3$ | 100 | adoptat convențional |
| | Densitate, $\rho_{[\,]_{l_1}}$ | $kg/m^3$ | 1 199 | determinat experim. |
| | Concentrație clor, $\overline{C}^0_{Cl^-[\,]_{l_1}}$ | DN/l | 108,48 | val. experimentală medie statistică |
| | Concentrație $SO_4^{2-}$, $\overline{C}^0_{SO_4^{2-}[\,]_{l_1}}$ | DN/l | 1,2 | „ |
| | Concentrație $Ca^{2+}$, $\overline{C}^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}}$ | DN/l | 1,18 | „ |
| | Concentrație $Mg^{2+}$, $\overline{C}^0_{Mg[\,]_{l_1}}$ | DN/l | 0,03823 | „ |
| Soluție de carbonat de sodiu $[\,]_{l_2}$ | Concentrație clor, $\overline{C}^0_{Cl[\,]_{l_2}}$ | DN/l | 52,43 | „ |
| | Concentrație $CO_3^{2-}$, $\overline{C}^0_{CO_3^{2-}[\,]_{l_2}}$ | DN/l | 37,35 | „ |
| | Densitate, $\rho_{[\,]_{l_2}}$ | $kg/m^3$ | 1 200 | determinat experim. |
| Soluție NaOH $[\,]_{l_3}$ | Concentrație $OH^-$, $\overline{C}^0_{OH^-[\,]_{l_3}}$ | DN/l | 76,33 | val. experimentală medie statistică |
| | Densitate, $\rho_{[\,]_{l_3}}$ | $kg/m^3$ | 1 150 | determinat experim. |
| saramură purificată $[\,]_l$ | Concentrație $Ca^{2+}$, $\overline{C}_{Ca^{2+}[\,]_l}$ | DN/l | 0,01 | val. experimentală medie statistică |
| | Concentrație $Mg^{2+}$, $\overline{C}_{Mg^{2+}[\,]_l}$ | DN/l | 0,0032 | „ |
| | Concentrație $CO_3^{2-}$, $\overline{C}_{CO_3^{2-}[\,]_l}$ | DN/l | 0,382 | „ |
| | Concentrație $OH^-$, $\overline{C}_{OH^-[\,]_l}$ | DN/l | 0,099 | „ |
| | Densitate, $\rho_{[\,]_l}$ | $kg/m^3$ | 1 195 | „ |

În prezentarea datelor s-a păstrat exprimarea sub formă de ioni a compoziției fazei lichide. Trecerea la combinațiile corespunzătoare nu comportă dificultăți, pentru aceasta existînd metode standardizate (STAS 8 934/1-71) sau convenționale de transformare [7].

### 3. Modele matematice de bilanț de masă în procesul separării fazelor

În tehnologia produselor sodice, separarea fazei lichide de faza solidă ($CaCO_{3[\,]_s}$ și $Mg(OH)_{2[\,]_s}$) se realizează printr-un proces de sedimentare — decantare [2], [4]. În aceste condiții, indicatorii principali de realizare a acestei etape îi reprezintă cantitatea de solid rămasă în lichidul decantat și cantitatea de saramură antrenată cu produsele solide. Dacă primul indicator estimează „claritatea saramurii purificate", cel de-al doilea exprimă valoric pierderile de saramură în șlamul care, obișnuit, se trimite la rețeaua de canalizare.

Tabelul 8

*Bilanțul de masă real în procesul de purificare*

| Intrare | | | | Ieșire | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Faza | Comp. | $m$, [kg] | $\bar{X}_{A_i}$ | Faza | Comp. | $m$, [kg] | $\bar{X}_{A_i}$ |
| Saramura de sondă $[\,]_{l_1}$ | $Cl^-$ | 18 707,097 | 0,150225 | Saramură purificată $[\,]_l$ | $Na^+$ | 12 576,186 | 0,1006004 |
| | $Na^+$ | 12 117,214 | 0,101067 | | $Cl^-$ | 19 096,9 | 0,1529678 |
| | $SO_4^{2-}$ | 287,76 | 0,0024 | | $SO_4^{2-}$ | 287,76 | 0,0023048 |
| | $Ca^{2+}$ | 117,8976 | 0,0009833 | | $Ca^{2-}$ | 1,04472 | $8,3682.10^{-6}$ |
| | $Mg^{2+}$ | 2,29188 | 0,000019115 | | $Mg^{2+}$ | 0,199904 | $1,60669.10^{-6}$ |
| | $H_2O$ | 88 667,015 | 0,739508 | | $OH^-$ | 8,79158 | $7,04184.10^{-5}$ |
| | Total | 119 900 | 1 | | $CO_3^{2-}$ | 59,8644 | $4,79497.10^{-4}$ |
| Soluție de $Na_2CO_3$ $[\,]_{l_2}$ | $Na^+$ | 433,3497 | 0,0860391 | | $H_2O$ | 92 825,266 | 0,7435073 |
| | $Cl^-$ | 390,6066 | 0,077557 | | Total | 124 847,81 | 1 |
| | $CO_3^{2-}$ | 235,149 | 0,0466875 | Solidă $[\,]_s$ | $CaCO_3$ | 29?,141 | 0,982989 |
| | $H_2O$ | 3 977,5626 | 0,789207 | | $Mg(OH)_2$ | 5,0555 | 0,0170109 |
| | Total | 5 036,66 | 1 | | Total | 297,1974 | 1 |
| Soluție de NaOH $[\,]_{l_3}$ | $Na^+$ | 15,903 | 0,07633 | | | | |
| | $OH^-$ | 11,7451 | 0,056417 | | | | |
| | $H_2O$ | 180,685 | 0,867253 | | | | |
| | Total | 208,342 | 1 | | | | |
| | Total | 125 145,00 | — | | Total | 125 145,08 | — |

Cunoașterea sistematică a acestor mărimi în vederea micșorării pe cît posibil a pierderilor prezintă, ca urmare, o deosebită importanță.

Procesul de sedimentare — decantare a saramurii poate fi exprimat prin intermediul ecuației caracteristice:

$$(6)\quad \begin{aligned} &\{[Cl^- + SO_4^{2-} + CO_3^{2-} + OH^- + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + H_2O]_l + \\ &+ [CaCO_3]_s + [Mg(OH)_2]_s\}_{susp.} \rightarrow \{[Cl^- + SO_4^{2-} + CO_3^{2-} + OH^- + \\ &+ Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + H_2O]_{l_c} + [Cl^- + SO_4^{2-} + CO_3^{2-} + OH^- + \\ &+ Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + H_2O]_l + [CaCO_3]_s + [Mg(OH)_2]_s\}_{susp.} \end{aligned}$$

Pentru elaborarea ecuațiilor algebrice este suficient să se definească mărimea:

$$\dot{\bar{X}}_{[\,]_l} = \frac{m_{[\,]_{l\ susp.}}}{m_{[\,]_{s\ susp.}}},$$

care redă distribuția lichidului și solidului în suspensia finală (șlam).

Prelucrînd ecuațiile de bilanț stabilite pentru procesul de purificare și înlocuind mărimea $\dot{\bar{X}}_{[\,]_l}$ definită mai sus, se obțin ecuațiile de bilanț în procesul de sedimentare — decantare, prezentate în tabelul 9.

Mărimile incluse în cadrul ecuațiilor de bilanț ale acestei etape sînt cele cunoscute din procesul de purificare propriu-zisă la care se adaugă mărimea $\dot{\bar{X}}_{[\,]_l}$, a cărei valoare se poate ușor determina pe cale experimentală.

**Tabelul 9**

*Ecuaţii algebrice de bilanţ de masă în procesul de sedimentare — decatare*

| Faza | Component | $m$ |
|---|---|---|
| Saramură limpede | $Na^+$ | $m_{Na^+[\,]_{l_c}} = (m_{[\,]_l} - m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l})\,\overline{X}_{Na^+[\,]_{l_c}}$ |
| | $Cl^-$ | $m_{Cl^-[\,]_{l_c}} = (m_{[\,]_{l_c}} - m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l})\,\overline{X}_{Cl^-[\,]_{l_c}}$ |
| | $Ca^{2+}$ | $m_{Ca^{2+}[\,]_{l_c}} = (m_{[\,]_l} - m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l})\,\overline{X}_{Ca^{2+}[\,]_{l_c}}$ |
| | $Mg^{2+}$ | $m_{Mg^{2+}[\,]_{l_c}} = (m_{[\,]_l} - m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l})\,\overline{X}_{Mg^{2+}[\,]_{l_c}}$ |
| | $SO_4^{2-}$ | $m_{SO_4^{2-}[\,]_{l_c}} = (m_{[\,]_l} - m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l})\,\overline{X}_{SO_4^{2-}[\,]_{l_c}}$ |
| | $OH^-$ | $m_{OH^-[\,]_{l_c}} = (m_{[\,]_l} - m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l})\,\overline{X}_{OH^-[\,]_{l_c}}$ |
| | $CO_3^{2-}$ | $m_{CO_3^{2-}[\,]_{l_c}} = (m_{[\,]_l} - m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l})\,\overline{X}_{CO_3^{2-}[\,]_{l_c}}$ |
| | $H_2O$ | $m_{H_2O[\,]_{l_c}} = (m_{[\,]_l} - m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l})\,\overline{X}_{H_2O[\,]_{l_c}}$ |
| | Total | $m_{[\,]_{l\,\text{clară}}} = m_{[\,]_l} - m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l}$ |
| Lichid din suspensie | $Na^+$ | $m_{Na^+[\,]_{l_s}} = m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l}\overline{X}_{Na^+[\,]_{l_c}}$ |
| | $Cl^-$ | $m_{Cl^-[\,]_{l_s}} = m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l}\overline{X}_{Cl^-[\,]_{l_c}}$ |
| | $SO_4^{2-}$ | $m_{SO_4^{2-}[\,]_{l_s}} = m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l}\overline{X}_{SO_4^{2-}[\,]_{l_c}}$ |
| | $Ca^{2+}$ | $m_{Ca^{2+}[\,]_{l_s}} = m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l}\overline{X}_{Ca^{2+}[\,]_{l_c}}$ |
| | $Mg^{2+}$ | $m_{Mg^{2+}[\,]_{l_s}} = m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l}\overline{X}_{Mg^{2+}[\,]_{l_c}}$ |
| | $OH^-$ | $m_{OH^-[\,]_{l_s}} = m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l}\overline{X}_{OH^-[\,]_{l_c}}$ |
| | $CO_3^{2-}$ | $m_{CO_3^{2-}[\,]_{l_s}} = m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l}\overline{X}_{CO_3^{2-}[\,]_{l_c}}$ |
| | $H_2O$ | $m_{H_2O[\,]_{l_s}} = m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l}\overline{X}_{H_2O[\,]_{l_c}}$ |
| | Total | $m_{[\,]_{l\text{şlam}}} = m_{[\,]_s}\dot{\overline{X}}_{[\,]_l}$ |
| Solid din suspensie | $CaCO_3$ | $m_{CaCO_3[\,]_s} = (m^0_{[\,]_{l_1}}\overline{X}^0_{Ca^{2+}[\,]_{l_1}} - m_{[\,]_l}\overline{X}_{Ca^{2+}[\,]_l})\,\dfrac{M_{CaCO_3}}{M_{Ca}}$ |
| | $Mg(OH)_2$ | $m_{Mg(OH)_2[\,]_s} = (m^0_{[\,]_{l_1}}\overline{X}^0_{Mg^{2+}[\,]_{l_1}} - m_{[\,]_l}\overline{X}_{Mg^{2+}[\,]_l})\,\dfrac{M_{Mg(OH)_2}}{M_{Mg}}$ |
| | Total | $m_{[\,]_s} = m_{CaCO_3[\,]_s} + m_{Mg(OH)_2[\,]_s}$ |

## 4. Concluzii

Lucrarea este consacrată stoichiometriei industriale a procesului tehnologic component de obținere a saramurii purificate. În acest cadru, prin definirea structurii fazelor reactant, a naturii transformărilor care au loc în masa de reacție și a ordinei de desfășurare a acestora se stabilesc ecuațiile algebrice de bilanț de masă pe componente și faze în procesele de precipitare a ionilor $Ca^{2+}$ și $Mg^{2+}$ și de sedimentare — decantare a precipitatelor.

Se prelucrează ecuațiile de bilanț în așa fel încît ele să includă ca necunoscute mărimi a căror valoare se poate obține direct pe cale experimentală. Se precizează natura acestor mărimi și se indică modul lor de utilizare printr-un calcul concret în cadrul unui bilanț real.

Se poate conchide că metoda propusă, prin numărul minim de mărimi cu care operează, prin simplitatea determinărilor pe care le include, reprezintă un instrument operativ și eficient de conducere științifică a acestui proces. Metoda este adaptabilă tehnicilor moderne de lucru în acest domeniu.

Se elimină, prin metoda propusă, necesitatea determinării clorului în soluția purificată, determinare neeconomică la utilizarea metodelor chimiei analitice clasice.

**Notații**

$n_{A_i}$ — număr de moli, $A_i$;
$m_{A_i}$ — masa componentului $A_i$;
$X_{A_i}$ — fracția molară, component $A_i$;
$\overline{X}_{A_i}$ — fracția masică, component $A_i$;
$\overline{C}_{A_i}$ — concentrația $A_i$, [g/l (DN/l)];
$\rho[\ ]_l$ — densitatea fazei lichide, [kg/m³];
$\eta_{A_i}$ — grad de transformare, $A_i$;
[ ] — simbolul fazei;
0 — mărimi inițiale;
*l*, *s*, susp. — lichid, solid, suspensie.

*Primită la 26 iulie 1978*

*Institutul politehnic Iași,*
*Catedra de tehnologia substanțelor anorganice și a materialelor de construcții*

### BIBLIOGRAFIE

1. Laiber V., David D., *Calculatoare electronice în industria chimică*. Ed. Tehn., Buc., 1977.
2. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanțelor anorganice*. EDP, Buc., 1972.
3. Peteu I., Dumitriu N., *Manufacture of Soda*. EDP, Buc., 1967.
4. Сокин И. Н., Крашенинников С. А., *Технология соды*. Изд. Химия, М. 1975.
5. Liteanu C., Hopîrteanu E., *Chimie analitică cantitativă. Volumetria*. Ed. 6-a, EDP, Buc., 1972.
6. Фурман А. А., Шрейбман С. С., *Приготовление и очистка рассола*. Изд. Химия, М., 1966.
7. Те-пан-го, *Производство соды*. Госхимиздат, М., 1948.

### STOICHIOMETRY OF BRINE PURIFICATION

(Summary)

The paper deals with the industrial stoichiometry of brine purification. The independent elementary processes were established and the balance algebraic equations of the components and phases were elaborated. By means of obtained algebraic equations and of a minimum number of experimental measurements the real balance was calculated.

The method is easly applicable to modern equipment of computer control.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 66.094.1; 661.98; 542.941

# CERCETĂRI ASUPRA PROCESULUI DE REDUCERE A OXIZILOR DE AZOT DIN GAZELE REZIDUALE ALE INSTALAŢIILOR DE OBŢINERE A $HNO_3$ (II)

DE

CAROLINA HAGIU, C. CALISTRU şi I. GRIGORIU

## 1. Introducere

Gazele reziduale provenite din instalaţiile de acid azotic constituie un agent puternic poluant şi determină coroziunea intensă a instalaţiilor industriale şi micşorarea eficienţei instalaţiilor de fabricare a $HNO_3$. Una din metodele utilizate pentru înlăturarea acestor incoveniente o constituie reducerea catalitică a oxizilor de azot.

Reducerea catalitică a oxizilor de azot reprezintă obiectul a numeroase cercetări experimentale, avînd ca scop stabilirea celui mai bun agent reducător şi a celui mai adecvat catalizator. Într-o lucrare anterioară [1] s-au prezentat cele mai importante direcţii de cercetare în acest domeniu şi s-au testat patru tipuri de catalizatori pentru reducerea oxidului de azot din gazele reziduale, utilizînd drept agent reducător oxidul de carbon.

Lucrarea de faţă are drept scop cercetarea procesului de reducere a oxidului de azot cu oxid de carbon pe un catalizator industrial cu 20% NiO, catalizator care, după datele experimentale de care se dispune [1], prezintă eficienţa cea mai ridicată din seria de catalizatori testaţi.

Gazele reziduale din instalaţiile de fabricare a acidului azotic conţin 0,1 ... 0,5% oxizi de azot, 2 ... 4% $O_2$ şi 96 ... 98% $N_2$. Pentru reducerea oxidului de azot din aceste gaze, un interes deosebit îl prezintă utilizarea gazelor provenite din instalaţiile de eliminare a oxidului de carbon din gazul brut de sinteză a amoniacului [2]; aceste gaze conţin aproximativ 40% CO, 47% $N_2$, 10% $H_2$ şi 1,5% $CH_4$ şi constituie un deşeu de fabricaţie. Procesul global de reducere a oxidului de azot este un proces catalitic, care poate fi reprezentat prin ecuaţia caracteristică:

$$(1) \qquad [NO + N_2 + O_2]_g + [CO + H_2 + N_2 + CH_4]_g + [K]_s \rightarrow \rightarrow [N_2 + CO + H_2 + CO_2 + H_2O]_g + [K]_s.$$

Această ecuaţie implică desfăşurarea următoarelor reacţii chimice:

$$(2) \qquad H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O, \qquad (3) \qquad CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2,$$

$$(4) \quad CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O, \qquad (5) \quad NO + CO = \frac{1}{2}N_2 + CO_2,$$

$$(6) \qquad 4NO + CH_4 = CO_2 + 2H_2O + 2N_2.$$

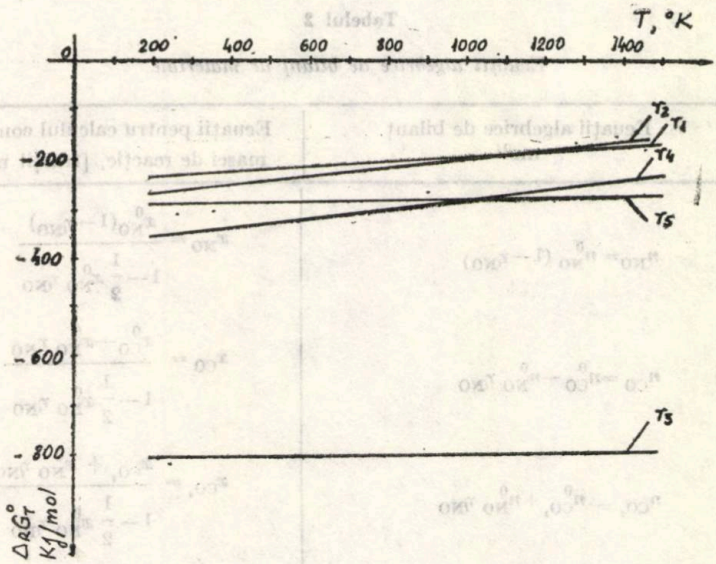
Pentru a stabili posibilitatea desfășurării acestor reacții, din punct de vedere termodinamic, s-a calculat variația entalpiei libere de reacție cu temperatura (energia G i b b s); pe baza datelor termice s-au stabilit ecuațiile pentru calculul entalpiei libere de reacție și a constantelor de echilibru pentru reacțiile (2) ... (6). Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1 și fig. 1.

**Tabelul 1**

*Relații pentru calculul entalpiei libere și a constantelor de echilibru pentru reacțiile (2) ... (6*

| Nr. crt. | Reacția | Constanta de echilibru, $K_p$ | Entalpia liberă de reacție $\Delta_R G_T$, [J/mol] și constanta de echilibru, lg $K_p$ |
|---|---|---|---|
| 1 | $H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O$ | $K_p=\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}\,p_{O_2}^{1/2}}$ | $\Delta_R G_T^0=4{,}1868(-56\,962{,}04-9{,}346T+7{,}034T\lg T-0{,}8609\cdot10^{-3}T^2-0{,}073\cdot10^{-6}T^3)$<br>$\lg K_p=\frac{12\,450{,}71}{T}-1{,}5374\lg T+0{,}1881\cdot10^{-3}T+0{,}0159\cdot10^{-6}T^2+2{,}0428$ |
| 2 | $CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2$ | $K_p=\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}\,p_{O_2}^{1/2}}$ | $\Delta_R G_T^0=4{,}1868(-67\,106{,}9+5{,}7658T+5{,}675T\lg T-2{,}473\cdot10^{-3}T^2-0{,}54\cdot10^{-6}T^3)$<br>$\lg K_p=\frac{14\,668{,}12}{T}-1{,}2404\lg T+0{,}5405\cdot10^{-3}T+0{,}118\cdot10^{-6}T^2-1{,}2471$ |
| 3 | $CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O$ | $K_p=\frac{p_{CO_2}p_{H_2O}^2}{p_{CH_4}p_{O_2}^2}$ | $\Delta_R G_T^0=4{,}1868(-192\,868{,}7+31{,}76T-11{,}39\,T\lg T+4{,}361\cdot10^{-3}T^2+0{,}872\cdot10^{-6}T^3)$<br>$\lg K_p=\frac{42\,157{,}09}{T}+2{,}4896\lg T-0{,}9532\cdot10^{-3}T-0{,}1906\cdot10^{-6}T^2-6{,}942$ |
| 4 | $NO+CO=\frac{1}{2}N_2+CO_2$ | $K_p=\frac{p_{N_2}^{1/2}p_{CO_2}}{p_{NO}\,p_{CO}}$ | $\Delta_R G_T^0=4{,}1868(-88\,712{,}47+8{,}9043T+5{,}5722\,T\lg T-2{,}376\cdot10^{-3}T^2-0{,}5095\cdot10^{-6}T^3)$<br>$\lg K_p=\frac{19\,390{,}7}{T}-1{,}2179\lg T+0{,}5193\cdot10^{-3}T+0{,}11130\cdot10^{-6}T^2-1{,}9462$ |
| 5 | $NO+\frac{1}{4}CH_4=\frac{1}{4}CO_2+\frac{1}{2}H_2O+\frac{1}{2}N_2$ | $K_p=\frac{p_{CO_2}^{1/4}p_{H_2O}^{1/2}p_{N_2}^{1/2}}{p_{NO}\,p_{CH_4}^{1/4}}$ | $\Delta_R G_T^0=4{,}1868(-69\,822{,}65+11{,}14T-2{,}951T\lg T+1{,}188\cdot10^{-3}T^2+0{,}246\cdot10^{-6}T^3)$<br>$\lg K_p=\frac{15\,261{,}7}{T}+0{,}645\lg T-0{,}2596\cdot10^{-3}T-0{,}05377\cdot10^{-6}T^2-2{,}4349$ |

Din variația entalpiei libere de reacție cu temperatura, reprezentată în fig. 1, se observă că toate cele cinci reacții sînt posibile, din punct de vedere termodinamic, în domeniul de temperatură luat în considerație (273 ... 1 273°K).




Fg. 1.— Variația entalpiei libere cu temperatura pentru reacțiile (2) ... (6).

Reacțiile (2) ... (4) sînt necatalitice și se desfășoară înaintea intrării gazului în stratul de catalizator. Cantitățile de oxigen și de gaz metan fiind mici, ele se consumă total în aceste reacții astfel că faza gazoasă la intrare în stratul de catalizator are compoziția $[NO + CO + N_2 + CO_2 + + H_2O]_g$, pe stratul de catalizator desfășurîndu-se numai reacția (5).

### 2. Stabilirea ecuațiilor algebrice de bilanț

Ecuațiile algebrice de bilanț se stabilesc pe baza metodicii specifice procesului de contact [3]. Pentru aplicarea acestei metode este necesară ecuația caracteristică și stabilirea reacțiilor chimice independente.

Ecuația caracteristică a procesului catalitic de reducere a oxidului de azot cu oxid de carbon este :

$$(7) \qquad [NO + CO + N_2 + CO_2 + A'']_g + [K]_s \rightarrow \rightarrow [CO + N_2 + CO_2 + A'']_g + [K]_s.$$

Reacția stoechiometrică independentă este reacția (5). Gradul de transformare a oxidului de azot în această reacție se definește prin relațiile :

$$(8) \qquad \eta_{NO} = \frac{n^0_{NO} - n_{NO}}{n^0_{NO}} = \frac{n^0_{CO} - n_{CO}}{n^0_{NO}} = \frac{n_{N_2} - n^0_{N_2}}{\frac{1}{2} n^0_{NO}} = \frac{n_{CO_2} - n^0_{CO_2}}{n^0_{NO}}.$$

Ecuațiile algebrice de bilanț ale componentelor, stabilite pe baza relațiilor (8), sînt prezentate în tabelul 2.

Ecuația bilanțului termic al procesului are forma generală :

$$(9) \qquad (\Delta H)^0 + \Delta_R H = \Delta H + (\Delta H)_p.$$

**Tabelul 2**

*Ecuații algebrice de bilanț de materiale*

| Componentul | Ecuații algebrice de bilanț moli | Ecuații pentru calculul compoziției masei de reacție, [fracții molare] |
|---|---|---|
| NO | $n_{NO} = n^0_{NO}(1-\eta_{NO})$ | $x_{NO} = \dfrac{x^0_{NO}(1-\eta_{NO})}{1-\frac{1}{2}x^0_{NO}\eta_{NO}}$ |
| CO | $n_{CO} = n^0_{CO} - n^0_{NO}\eta_{NO}$ | $x_{CO} = \dfrac{x^0_{CO} - x^0_{NO}\eta_{NO}}{1-\frac{1}{2}x^0_{NO}\eta_{NO}}$ |
| $CO_2$ | $n_{CO_2} = n^0_{CO_2} + n^0_{NO}\eta_{NO}$ | $x_{CO_2} = \dfrac{x_{CO_2} + x^0_{NO}\eta_{NO}}{1-\frac{1}{2}x^0_{NO}\eta_{NO}}$ |
| $N_2$ | $n_{N_2} = n^0_{N_2} + \frac{1}{2}n^0_{NO}\eta_{NO}$ | $x_{N_2} = \dfrac{x^0_{N_2} + \frac{1}{2}x^0_{NO}\eta_{NO}}{1-\frac{1}{2}x^0_{NO}\eta_{NO}}$ |
| A'' | $n_{A''} = n^0_{A''}$ | $x_{A''} = \dfrac{x^0_{A''}}{1-\frac{1}{2}x^0_{NO}\eta_{NO}}$ |
| Total | $n_T = n^0_T\left(1-\frac{1}{2}x^0_{NO}\eta_{NO}\right)$ | |

Pentru calculul efectului termic al reacției chimice ($\Delta_R H^0_T$) s-a stabilit ecuația :

$$(\Delta_R H^0_T) = -88\,733{,}5 - 2{,}42\,T + 2{,}3757 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 3{,}073 \cdot 10^{-7}\,T^3, \tag{10}$$

plecînd de la relația termodinamică generală referitoare la variația efectului termic al reacției cu temperatura.

Prin concretizarea fiecărui termen în parte, utilizînd expresia (10) pentru calculul efectului termic al reacției precum și expresiile pentru capacitățile calorice molare prezentate în tabelul 3 [4], neglijînd pierderile de căldură, se obține ecuația generală a bilanțului termic :

$$n^0_{NO}(AT_0 + BT_0^2 - CT_0^3 - AT - BT^2 + CT^3 - 89\,231{,}56\,\eta_{NO}) = 0, \tag{11}$$

în care :

$$A = 6{,}17 + 6{,}25\,\dot{x}^0_{CO} + 6{,}85\,\dot{x}^0_{CO_2} + 6{,}30\,\dot{x}^0_{N_2} + 6{,}89\,\dot{x}^0_{H_2O},$$

$$B = (1{,}3 + 1{,}0455\,\dot{x}^0_{CO} + 4{,}2665\,\dot{x}^0_{CO_2} + 0{,}9095\,\dot{x}^0_{N_2} + 1{,}6415\,\dot{x}^0_{H_2O}) \cdot 10^{-3},$$

$$C = (2{,}2 + 1{,}53\,\dot{x}^0_{CO} + 0{,}0825\,\dot{x}^0_{CO_2} + 1{,}115\,\dot{x}^0_{N_2} + 1{,}143\,\dot{x}^0_{H_2O}) \cdot 10^{-7}.$$

Soluționarea ecuațiilor de bilanț de materiale și termic este posibilă dacă se cunosc debitul și compoziția masei de reacție inițiale și gradul de transformare a oxidului de azot. Gradul de transformare a oxidului de azot se calculează cu ecuația :

$$\eta_{NO} = \frac{x^0_{NO} - x_{NO}}{x^0_{NO}(1 - 0{,}5x_{NO})}, \tag{12}$$

stabilită prin intermediul relațiilor din tabelul 2.

**Tabelul 3**

*Ecuații de dependență a capacităților calorice molare de temperatură*

| Nr. crt. | Componentul | Ecuații de dependență $C_p = f(T)$, [cal/mol . grad] | Domeniul de valabilitate °C |
|---|---|---|---|
| 1 | NO | $C_p = 6{,}17 + 2{,}6 \cdot 10^{-3}T - 6{,}6 \cdot 10^{-7}T^2$ | 0 ... 1 800 |
| 2 | CO | $C_p = 6{,}25 + 2{,}091 \cdot 10^{-3}T - 4{,}59 \cdot 10^{-7}T^2$ | 0 ... 1 800 |
| 3 | $CO_2$ | $C_p = 6{,}85 + 8{,}533 \cdot 10^{-3}T - 0{,}2475 \cdot 10^{-7}T^2$ | 0 ... 1 800 |
| 4 | $N_2$ | $C_p = 6{,}30 + 1{,}819 \cdot 10^{-3}T - 3{,}45 \cdot 10^{-7}T^2$ | 0 ... 1 800 |
| 5 | $H_2O$ | $C_p = 6{,}89 + 3{,}283 \cdot 10^{-3}T - 3{,}43 \cdot 10^{-7}T^2$ | 0 ... 1 800 |

## 2. Modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru

Constanta de echilibru a reacției principale se exprimă prin intermediul presiunilor parțiale ale componentelor :

$$K_p = \frac{p_{CO_2} p^{1/2}_{N_2}}{p_{CO}\, p_{NO}}, \tag{13}$$

reacția având loc la presiuni mici.

Pe baza ecuației de definiție (13) și a ecuațiilor algebrice de bilanț prezentate în tabelul 2 s-a stabilit ecuația echilibrului termodinamic :

$$K_p = \frac{(x^0_{N_2} + 0{,}5\eta_{NO})^{1/2}(x^0_{CO_2} + \eta_{NO})(A - 0{,}5\eta_{NO})^{1/2}}{(1 - \eta_{NO})(x^0_{CO} - \eta_{NO})\,P^{1/2}} \tag{14}$$

în care :

$$A = 1 + \dot{x}^0_{CO} + \dot{x}^0_{N_2} + \dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{H_2O}.$$

În literatură există foarte puține date referitoare la echilibrul reacției de reducere a oxidului de azot cu oxid de carbon; N. P. Galkin [5] calculează valorile numerice ale constantei de echilibru și le prezintă sub forma valorilor mărimii lg $K_p$.

Valorile constantelor de echilibru calculate cu ecuația stabilită de autori (tabelul 1) concordă satisfăcător cu valorile obținute de N.P.Galkin [5], așa cum se observă din datele prezentate în tabelul 4.

**Tabelul 4**

*Valorile numerice ale mărimii* lg $K_p$ *în funcție de temperatură*

| $T$, [°K] | 400 | 573 | 600 | 673 | 773 | 800 | 873 | 973 | 1 000 | 1 073 | 1 173 | 1 200 | 1273 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| lg$K_p$ [5] | 43,00 | — | 26,99 | — | — | 18,99 | — | — | 14,1 | — | — | 10,90 | — |
| lg $K_p$ (autori) | 43,587 | 28,869 | 27,339 | 23,82 | 20,08 | 19,243 | 17,221 | 14,954 | 14,340 | 13,22 | 11,608 | 11,243 | 10,346 |

Reprezentînd grafic valorile constantelor de echilibru în coordonatele lg $K_p$, $1/T$ (fig. 2) se obține o variație liniară; pe această bază s-a stabilit o ecuație aproximativă pentru calculul mărimii lg $K_p$ și anume:

$$\lg K_p = \frac{19\,484{,}72}{T} - 5{,}25. \tag{15}$$

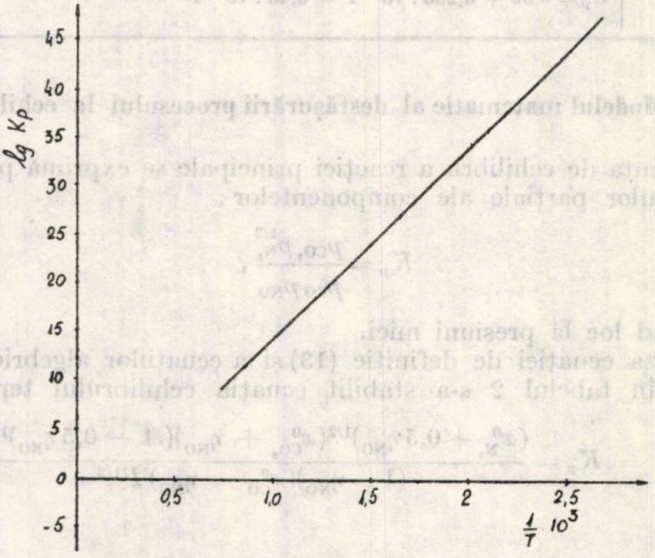



Fig 2. — Variația mărimii lg $K_p$ cu temperatura, pentru reacția (5).

Ecuația (15) este valabilă în domeniul de temperaturi 573° ... 1 573°K.

Ecuațiile (14) și (15) constituie modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru. Aceste ecuații s-au soluționat pentru următoarele domenii de variație a parametrilor: $T = 573° \ldots 1\,273°\,K$; $P = 3{,}5$ at = const.; $\dot{x}^0_{CO} = 1 \ldots 400$; $\dot{x}^0_{N_2} = 1 \ldots 400$; $\dot{x}^0_{CO_2} = 1 \ldots 400$; $\dot{x}^0_{H_2O} = 1 \ldots 400$; cîteva din rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 5.

**Tabelul 5**

*Gradele de transformare la echilibru* ($\eta^e_{NO}$) *pentru*:

$\dot{x}^0_{N_2} = 400$; $\dot{x}^0_{CO} = 1$; $\dot{x}^0_{H_2O} = 1$

| $\dot{x}^0_{CO_2}$ | $T$ °K | $\eta^e_{NO}$ % |
|---|---|---|
| 1 | 573 | 100 |
| | 673 | 100 |
| | 873 | 100 |
| | 973 | 99,99975 |
| | 1 073 | 99,998 |
| | 1 173 | 99,991 |
| | 1 273 | 99,965 |
| 300 | 573 | 100 |
| | 673 | 100 |
| | 873 | 100 |
| | 973 | 99,999 |
| | 1 073 | 99,995 |
| | 1 173 | 99,985 |
| | 1 273 | 99,955 |
| 400 | 573 | 100 |
| | 673 | 100 |
| | 873 | 99,999 |
| | 1 073 | 99,965 |
| | 1 173 | 99,800 |
| | 1 273 | 99,250 |

Pentru domeniile de variație ale parametrilor menționați s-au obținut grade de transformare egale, practic, cu 1, deci reacția (5) poate fi considerată, în aceste condiții, ireversibilă.

## 4. Concluzii

1. S-a cercetat termodinamica procesului de oxidare a gazelor nitroase ce conțin oxid de azot, cu oxid de carbon. S-au stabilit ecuațiile pentru calculul entalpiei libere de reație și a constantelor de echilibru pentru reacțiile posibile (2) ... (6).

2. S-au stabilit ecuațiile de bilanț de masă și termic pentru procesul de reducere a oxidului de azot cu oxid de carbon. S-a stabilit, de asemenea, ecuația pentru calculul efectului termic al reacției chimice.

3. S-a stabilit modelul matematic al desfășurării procesului la echilibru ; pentru calculul constantei de echilibru care intervine în acest model s-a stabilit ecuația aproximativă de calcul (15).

4. Sistemul de ecuații care reprezintă modelul matematic de echilibru s-a soluționat pentru un domeniu larg de variație a temperaturii și compoziției, la presiune constantă, egală cu 3,5 at. Rezultatele calculului arată că reacția de reducere a oxidului de azot cu oxid de carbon este, practic, ireversibilă, în intervalul de temperatură 573° ... 1 273°K.

**Notații**

$C_p$ — capacitatea calorică molară, [kcal/kmol °K] ;
$\Delta_R G^0_T$ — entalpia liberă de reacție, [j/mol] ;
$\Delta_R H$ — căldura de reacție, [kcal/h] ;
$\Delta_R H^0_T$ — efectul termic al reacției chimice, [Kcal/kmol] ;
$k_p$ — constantă de echilibru ;
$n$ — număr de moli, debit molar, [kmol/h] ;
$p$ — presiunea parțială, [at.] ;
$P$ — presiunea totală, [at.] ;
$T$ — temperatura, [°K] ;
$x$ — fracția molară, [kmol/kmol] ;
$\dot{x}$ — raport molar, [kmol/kmol NO] ;
$\eta_{NO}$ — grad de transformare al oxidului de azot ;

**Indici**

o — masa de reacție inițială ;
fără indice — masa de reacție finală ;
$[\ ]_g$ — fază gazoasă,
$[K]_s$ — catalizator solid.

*Primită la 31 mai 1978*

*Institutul politehnic, Iași*
*Catedra de tehnologia substanțelor organice și a materialelor de construcții*

## BIBLIOGRAFIE

1. Hagiu C., Calistru C., Rev. de chimie, *1*, 22 (1978).
2. Фурманов А. С., Клевке В. А., Хим. пром., 4, 7, 41 (1968).
3, Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanțelor anorganice*. EDP, Buc., 1972.
4. Bescov S. D., *Calcule tehno-chimice*, (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1970.
5. Галкин Н. П., Хим. пром., *6*, 424 (1963).

## RESEARCH CONCERNING THE REDUCTION PROCESS OF NITROGEN OXIDES FROM RESIDUAL GASES PRODUCED BY NITRIC ACID INSTALLATIONS (II)

(Sumary)

One of the methods for overcoming the desadvantages arising from the residual gases produced by the nitric acid installations consists in the catalytic reduction of the nitrogen oxides.

The thermodynamics of the nitrogen oxide reduction by carbon oxide is studied ; the possible reactions as well as the relations for calculating the Gibbs free energy and the equilibrium constants are settled. Based on the independent chemical reaction the equations of the material and thermal balances are derived and the experimental amounts for calculating them settled.

The thermodynamic equilibrium equation is derived by means of which the analysis of the equilibrium process may be achieved.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 546.87

# PYRIDAZINIUM — YLURES

## XI. SUR LE 3-PHÉNYLE-PYRIDAZINIUM-(*p.* BROMO)-PHÉNACYLURE

PAR

MARIA CAPROȘU, MARGARETA UNGUREANU, I. DRUȚĂ, NATALIA STAVRI
et MADGA PETROVANU

## 1. Introduction

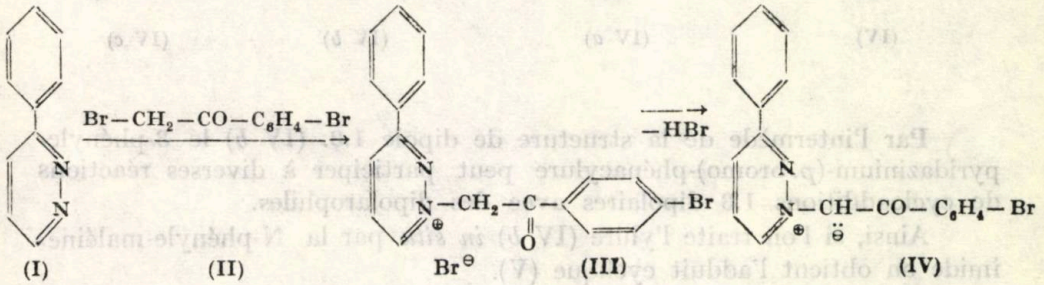
Dans des travaux antérieurs [1] ... [8] on a étudié certains aspects concernant l'obtention et la réactivité de quelques 3-aryl-pyridazinium-ylures. On a montré que les 3-arylpyridazines ne peuvent engendrer des ylures relativement stables que dans les conditions d'une stabilisation accentuée de la charge anionique.

Dans ce sens, dans le présent travail on a élargi le champ d'investigation en choisissant comme composant α-halogéno-carbonylique le bromure de *p.* bromo-phénacyle.

La présente Note contient les résultats relatifs à la synthèse et réactivité du 3-phényle-pyridazinium-(*p.* bromo)-phénacylure.

## 2. Résultats et Discussions

Pour l'obtention du 3-(phényle)-pyridazinium-(*p.*bromo)-phénacylure (IV) on a utilisé la méthode du sel. Ainsi la 3-phényle-pyridazine (I) réagit facilement avec le bromure de *p*-bromo-phénacyle (II) pour former le bromure de N-(*p.*bromo) phénacyle-3-phényle-pyridazinium (III) : ce dernier conduit par déhydrobromuration au 3-phényle-pyridazinium-(*p.*bromo)-phénacylure (IV), coloré en orange.

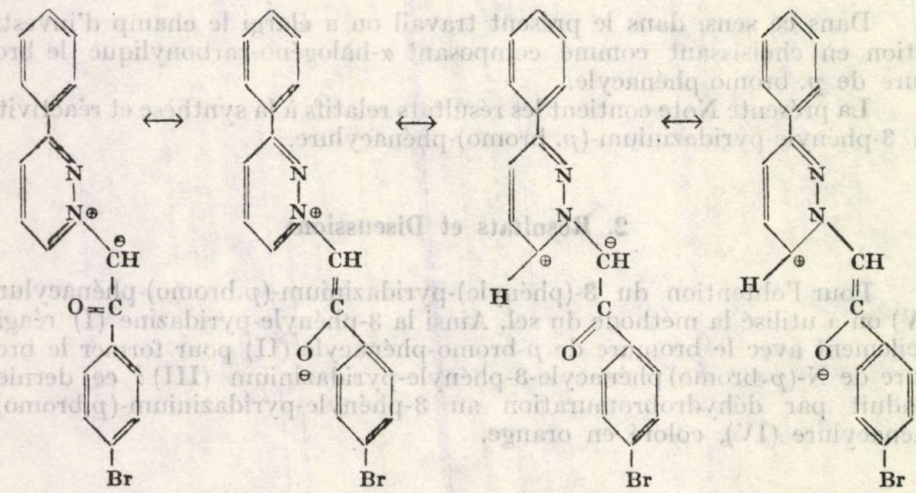


On constate que la formation du sel quaternaire a lieu sur l'atome d'azote en position 1, malgré le fait que selon les influences électroniques l'atome d'azote en position 2 aurait dû être plus électro-négatif ; on peut expliquer la quaternisation sur l'atome d'azote nr. 1 en considérant que les effets stériques sont prioritaires par rapport à ceux électroniques, la réaction ayant lieu sur l'atome d'azote le plus dégagé du point de vue stérique.

L'ylure (IV) est assez stable, en comparaison avec d'autres 3-phénylepyridazinium-phénacylures [7]. Ainsi il peut être conservé sous forme de composé actif durant plusieurs jours à l'abri de l'humidité et de la lumière. Il est évident que la stabilité de l'ylure (IV) est dûe à la localisation de la charge anionique grâce à l'effet $+E$ exercé par l'atome de brome en position *para* du noyau phénylique.

La structure ylurique (IV) a été établie par des analyses chimiques et spectrales.

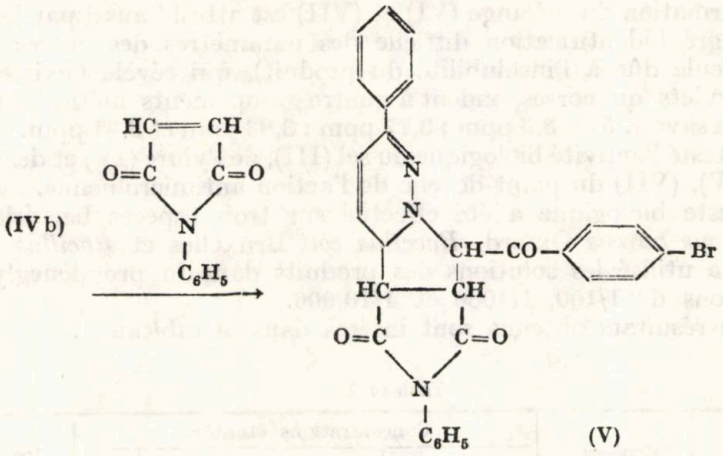
Comme tous les cycloimmonium-ylures [8] le 3-phényle-pyridazinium-(*p*. bromo)-phénacylure admet à côté des structures du type (IV) et (IV *a*), à stabilisation interne „octet", une structure 1.3 dipolaire („sextet" sans double liaison) (IV *b*) ainsi qu'une structure 1.5 dipolaire (IV *c*) :



(IV) (IV *a*) (IV *b*) (IV *c*)

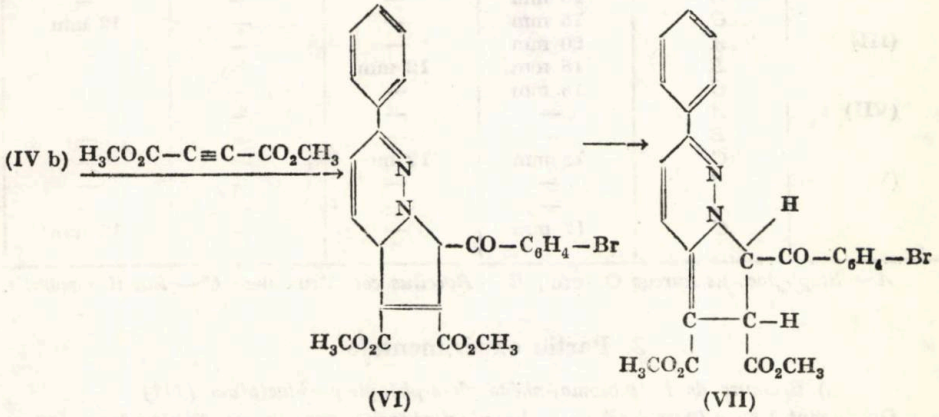
Par l'intermède de la structure de dipole 1.3. (IV *b*) le 3-phényle-pyridazinium-(*p*. bromo)-phénacylure peut participer à diverses réactions de cycloadditions 1.3 dipolaires avec des dipolarophiles.

Ainsi, si l'on traite l'ylure (IV *b*) *in situ* par la N-phényle-maléine-imide on obtient l'adduit cyclique (V).




(V)

Le même ylure, traité par l'acétylène-dicarboxylate de méthyle (D.M.A.D.) en solution cloroformique, conduit à un mélange de deux produits, (VI) et (VII):




(VI) (VII)

Le produit principal de la réaction est représenté par l'ester diméthylique de l'acide 3-*p*. bromo - benzoyle- 6 -phényle- 4,5 - dihydropyrrolo-[1,2-*b*] pyridazine-1, 2-dicarboxylique (VII), adduit cyclique qui ce forme par l'isomérisation de l'intermédiaire (VI); la force motrice de cette isomérisation réside dans la formation d'un système conjugué plus ample grâce aux électrons non participants de l'atome d'azote, ce qui ne peut avoir lieu dans le cas du composé (VI).

Dans le spectre IR on remarque une bande d'absorption à 1 740 $cm^{-1}$, qui correspond à un groupement estérique normal du produit (VII), une bande à 1 710 $cm^{-1}$ qui indique la présence d'un groupe estérique $\alpha$, $\beta$-insaturé (produits (VI) et (VII)) et une bande à 1 693 $cm^{-1}$ pour le groupement carbonylique (produits (VI) et (VII)).

La formation prépondérente du produit (VII) est prouvée par l'intensité de certaines bandes d'absorption à 1 740 $cm^{-1}$.

La formation du mélange (VI) et (VII) est attesté aussi par le spectre RMN (malgré l'identification difficile des paramètres des autres protons de la molécule dûe à l'insolubilité du produit), qui révèle l'existence de quatre singulets qui correspondent à quatre groupements méthyl-estériques différents, à savoir, $\delta$ = 3,5 ppm ; 3,77 ppm ; 3,83 ppm et 3,91 ppm.

On a testé l'activité biologique du sel (III), de l'ylure (IV) et des adduits cycliques (V), (VII) du point de vue de l'action antimicrobienne.

Le teste biologique a été effectué sur trois especès bactériennes : *Staphylococcus aureus* Oxford, *Baccilus coli* Bruxelles et *Bacillus subtilis*.

On a utilisé les solutions des produits dans du propilèneglycole en concentrations de 1/100, 1/1000 et 1/10 000.

Les résultats obtenus sont insérés dans le tableau 1.

**Tableau 1**

| Produits testés | Espèces microbienne | Concentrations étudiées | | | Propilène glycole |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 1/100 | 1/1 000 | 1/10 000 | |
| (IV) | *A* | 20 mm | 15 mm | — | — |
| | *B* | 15 mm | — | — | — |
| | *C* | 15 mm | — | — | 12 mm |
| (III) | *A* | 20 mm | — | — | — |
| | *B* | 15 mm | 12 mm | — | — |
| | *C* | 18 mm | — | — | — |
| (VII) | *A* | — | — | — | — |
| | *B* | — | — | — | — |
| | *C* | 15 mm | 12 mm | — | — |
| (V) | *A* | — | — | — | — |
| | *B* | — | — | — | — |
| | *C* | 12 mm | — | — | 12 mm |

*A* — *Staphylococus aureus* Oxford ; *B* — *Baccilus coli* Bruxelles ; *C* — *Baccilus subtilis*.

## 3. Partie expérimentale

a) *Bromure de N-(p.bromo)-phénacyle-3-phényle-pyridazinium (III)*

On dissout 1,56 g (0,01 mol) de 3-phényle-pyridazine dans 20 ml de cloroforme et on ajoute une solution de 2,78 g (0,01 mol) bromure de *p.* bromo-phénacyle dans 20 ml cloroforme. On abandonne le mélange réactionnel à la température ambiante pendant 24 heures. On filtre le précipité formé et on le recristallise dans un mélange alcool éthylique— éther éthylique. Cristaux blancs. P. fus. 222°C.

*Analyse* : $C_{18}H_{14}N_2OBr_2$

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculé : | 49,76 | 3,22 | 6,45 |
| Trouvé : | 49,26 | 3,07 | 6,22 |

Spectre IR (KBr) : $\nu_{CO}$ = 1 702 $cm^{-1}$ ; $\nu_{C=C}$ = 603, 1 590, 1 547, 1 488 $cm^{-1}$ ; $\delta_{\Phi-H}$ = = 890, 832, 770, 690 $cm^{-1}$.

b) *3-Phényle-pyridazinium-p.bromo-phénacylure (IV)*

On traite le bromure de N-(*p.* bromophénacyle)-3-phényle-pyridazinium par une solution concentreé de $K_2CO_3$. On filtre le précipité orange obtenu, on le lave à l'eau froide jusqu'à pH neutre.

On recristallise dans du benzène. Produit orange. P. fus. 137°C.

*Analyse*: $C_{18}H_{13}N_2OBr$

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculé : | 61,19 | 3,60 | 7,93 |
| Trouvé : | 60,79 | 3,74 | 9,30 |

Spectre IR (KBr): $\nu_{CO} = 1\,566\ cm^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1\,600, 1\,580, 1546, 1\,506, 1\,492\ cm^{-1}$; $\delta_{\Phi-H} = 870, 830, 752, 675\ cm^{-1}$.

c) *N-phényle imide de l'acide 3-p.bromo - benzoyle-6-phényle-8aH pyrrolino-[1, 2b] pyridazine-1,2-dicarboxylique (V)*

On dissout 4,34 g (0,01 mol) bromure de N-*p*. bromo-phénacyle-3-phényle-pyridazinium dans 40 ml de benzène et on ajoute une solution de 1,73 g (0,01 mol) N-phényle-maléine imide dans 20 ml benzène ; on ajoute ensuite, goutte à goutte, 1,4 ml (0,01 mol) triéthyleamine, on filtre la solution bouillante pour éliminer le bromhydrate de triéthyleamine et on obtient par concentration du filtrat un produit jaune-paille à p. fus. 119°C.

*Analyse*: $C_{28}H_{20}N_3O_3Br$

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculé : | 63,87 | 3,80 | 7,87 |
| Trouvé : | 64,05 | 3,98 | 8,04 |

Spectre IR (KBr): $\nu_{C=O\ imide} = 1\,774,\ 1\,717\ cm^{-1}$; $\nu_{C=O\ cétonique} = 1\,789\ cm^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1\,600, 1\,584, 1\,497\ cm^{-1}$; $\delta_{\Phi-H} = 870, 832, 765, 745, 670\ cm^{-1}$.

d) 1,2-*Dicarbométhoxy-3-(p-bromo-benzoyle)-4,5-dihydro-pyrrolo [1,2b]-6--phényle-pyridazine (VII)*

On suspend 4,34 g (0,01 mol) sel (III) en 50 ml cloroforme, on ajoute 1,42 ml (0,01mol) d'acétylènedicarboxylate de méthyle et 9,4 ml (0,01 mol) de triéthyleamine.

On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 4 heures. On lave la solution refroidie 3 ... 4 fois à l'eau, on sèche la solution cloroformique sur $Na_2SO_4$ anhydre.

On ajoute à la solution de l'éther de pétrole jusqu'à la précipitation complète d'un produit jaune-moutarde à p. fus. 132°C.

*Analyse*: $C_{24}H_{19}N_2O_5Br$

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculé : | 58,18 | 3,83 | 5,65 |
| Trouvé : | 58,30 | 3,95 | 5,97 |

Spectres IR (KBr): $\nu_{CO\ est.} = 1\,740\ cm^{-1}$; $\nu_{CO\ est.\ \alpha,\beta-insat.} = 1\,710\ cm^{-1}$; $\nu_{CO\ céton.} = 1\,693\ cm^{-1}$; $\nu_{C=C} = 1\,600, 1\,585, 1\,544, 1\,482\ cm^{-1}$; $\nu_{C-O\ .\ C} = 1\,273, 1\,203, 1\,170\ cm^{-1}$; $\delta_{\Phi-H} = 870, 830, 770, 750, 680\ cm^{-1}$.

Spectres RMN : $\delta = 3{,}5$ ppm (3H, $CH_3$) ; 3,77 ppm (3H, $CH_3$) ; 3,83 ppm (8H, $CH_2$), 3,91 ppm (3H, $CH_3$).

*Reçue le 4 novembre 1978*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire de Chimie Organique et Macromoléculaire*
*et*
*Institut de Médecine et Pharmacie, Jassy*

## BIBLIOGRAPHIE

1. Petrovanu M., Ștefănescu E., Druță I., Rev. Roum. Chim., 16, 7, 1107 (1971).
2. Ștefănescu E., Druță I., Petrovanu M., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, XVIII, s. I c., 165 (1972).
3. Ștefănescu E., Druță I., Petrovanu M., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, XIX, s. I c., 175 (1973).
4. Petrovanu M., Mai Van Tri, Bărboi V., Rev. Roum. Chim., 21, 5, 717 (1976).

5. Ștefănescu E., Petrovanu M., Rev. Med. Chirurg., LXXXI, *2*, 291 (1977).
6. Petrovanu M., Mai Van Tri, Bul. Inst. polit. Iași, XXI (XXV), *3 — 4*, s. III, 53 (1975).
7. Mai Van Tri, Thèse de doctorat, Inst. Polyt., Jassy, 1975.
8. Zugrăvescu I., Petrovanu M., *N-Ylid Chemistry*. Ed. Acad. R.S.R., Buc., (1976).

## PIRIDAZINIU-ILIDE

### XI. Despre 3-fenil-piridazin-(*p*.brom)-fenacilidă

(Rezumat)

Continuînd cercetările în direcția obținerii de diaziniu-ilide stabile carbon — azot s-au studiat condițiile de obținere și reactivitatea ilidei (IV). Această ilidă conduce prin cicloadiție 3 + 2 dipolară cu acetilen-dicarboxilatul de metil și N-fenil-malein-imidă la cicloaducții (VII) și (V).

De asemenea s-a testat activitatea biologică a produșilor (III), (IV), (V) și (VII).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 54.07; 661.8...4; 615.7

# SYNTHESES OF ANTICANCEROUS SUBSTANCES

## XXI. SYNTHESIS OF THE DIETHYLIC ESTER OF *p*-[DI-(β-CLOROETHYL)-AMINO]-BENZOYL-*L*-ASPARAGIC ACID WITH POTENTIAL ANTICANCEROUS ACTION

BY

VALERIU ŞUNEL, C. H. BUDEANU, I. MAZILU and MARIA APOSTOLESCU

## 1. Introduction

Among the chemotherapics used for treatment of some maligne tumours the *N*-mustards are particularly important. Their cytostatic activity is exerted by an alkylating effect of blocking some components participating to the anarchical growth of cancerous cells.

The great disadvantage of treating some cancerous forms with *N*-mustards consists in their high toxicity due to the low selectivity toward the neoplasic cells, the normal cells, especially those with a higher rate of growth, being also affected.

In some extent disadvantage may be overcome by grafting the di-(β-chloroethyl)-amino group on certain compounds characteristic of the organism. By means of such derivatives the transport of *N*-mustards till the cell level is facilitated, the toxicity lovered and the cytostatic action improved by their either antagonistic or antimetabolitic effects.

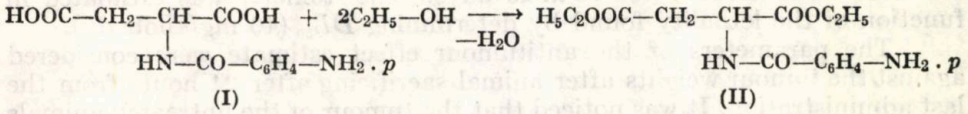
Several investigators [1] ... [5] have synthesized *N*-mustards of such structure some of which are already used in the cancer kemiotherapy. *N*-Mustards with *p*-aminobenzoyl-*L*-glutamic acid residue as support were synthesized by other authors [6] ... [8].

In previous papers [9] ... [13] a series of new *N*-mustards containing the active group grafted on derivatives of *N*-(*p*-nitro-benzoyl)-*DL*-asparagic and *N*-(*p*-aminobenzoyl)-*DL*-asparagic acids and on *N*-(*p*-aminobenzoyl)-*DL*-asparagine were synthesized.

## 2. Results and Discussions

In the present paper a *N*-mustard with di-(β-chloroethyl)-amino group grafted on a dipeptide, namely on the diethylic ester of *p*-aminobenzoyl-*L*-asparagic acid, is synthesized.

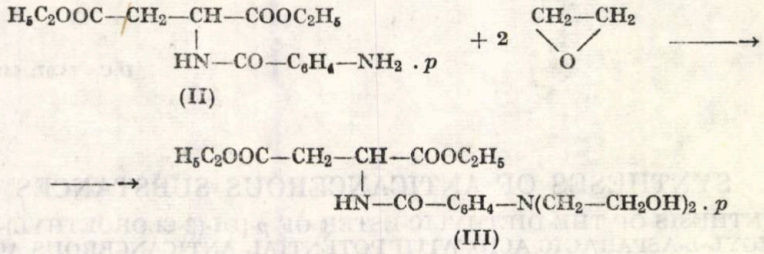
Firstly, the ester (II) was prepared according to C. H. Budeanu and coworkers [14] by treating the *p*-aminobenzoyl-*L*-asparagic acid (I) with excess of ethylic alcohol saturated previously with gaseous hydrogen chloride :




(I) (II)

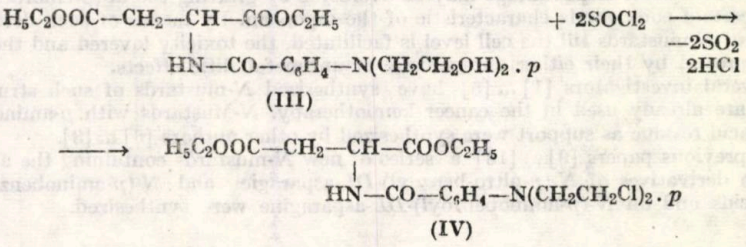
In order to transform the amino into di-(β-chloroethyl)-amino group the corresponding di-(β-hydroxyethyl)-amino intermediate (III)

was prepared by treating the amino compound (II) with ethylen oxide in diluted acetic acid medium :



By substituting the chlorine for hydroxylic group in the di-(β-hydroxyethyl)-amino compound the corresponding di-(β-chloroethyl)-amino compound was obtained. In this connection, the chlorination of the diethylic ester of *p*-[di-(β-hydroxyethyl) amino]-benzoyl-*L*-asparagic acid (III) was carried out by means of thionyl chloride according to a literature method [15] ... [17].

By treating the compound (III) with an excess of thionyl chloride in chloroformic solution, followed by refluxing on a water bath for 3 hours, an oil product was obtained which was then solved in anhydrous benzene. After benzene removal the diethylic ester of *p*-[di-(β-chloroethyl)-amino]-benzoyl-*L*-asparagic acid (IV) was obtained :



With the aim of capitalizing the new compounds thus obtained an experimental study was carried out on the antitumorous action of the *N*-mustard (IV).

Fifteen male rats with G u é r i n carcinoms, weighting 100 ... 150 g, were used. The substance began to be administered when the tumour volume reached 18 ... 25 $cm^3$. The water insoluble preparation was suspended extemporaneously by grinding it in physiological serum and administered daily by means of an oesophagus sound to ten animals, five of which remained as witness lot, in a daily dose of 20 mg/animal (150 mg/kilobody). The animals were thus treated for 10 ... 25 days. The toxicity was estimated in function of the lethality found by determining $DL_{50}$ (40 mg/kilobody).

The parameters of the antitumour effect estimate were considered against the tumour weights after animal sacrificing after 24 hours from the last administration. It was noticed that the tumour of the untreated animals (witness) greatly developed attaining 180 ... 200 $cm^3$ or even more during the 10 ... 15 days of testing, with disseminations clinically, macroscopically

evident as ganglionary packages as well as multiple visceral disseminations made evident by dissection after decease. The tumour growth at the treated animals was slower after some days, the ulceration occured at 65 ... 70% of tumours and the dissemination produced at a slower rate and in a lower percentage (30 ... 35%).

By modifying the *N*-mustard (IV) chemical structure its correlation to the antitumour activity was found. By using *p*-aminobenzoyl-*L*-asparagic acid as cytostatic group carrier to the tumour tissue a greater selectivity of the derivative (IV) is obtained due on one hand to its alkylating effect and to the antagonistic effect of asparagic acid on the other hand.

## 3. Experimental

a) *Diethylic Ester of p-Aminobenzoyl-L-asparagic Acid (II)*

This compound was prepared according to [14].

5 g of *p*-aminobenzoyl-*L*-asparagic acid are treated with 40 cm³ ethylic alcohol 96% previously saturated with gaseous hydrogen chloride at 0°C. The obtained mixture is allowed to stay at the room temperature till the whole quantity of *p*-aminobenzoyl-*L*-asparagic acid passes into solution. The hydrogen chloride and ethylic alcohol in excess are removed by evaporation at low pressure and temperature of 40° ... 45°C. The remaining residue is diluted with water till a volume of 250 ml and then neutralized at pH = 8 with a concentrated ammonia solution. The diethylic ester of *p*-aminobenzoyl-*L*-asparagic acid is thus precipitated quantitatively. After filtration, drying and recrystallization from ethylic alcohol the pure compound is obtained as needle crystals melting at 144° ... 146°C.

*Analyses*: $C_{15}H_{20}N_2O_5$

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculated: | 58.44 | 6.50 | 9.09 |
| Found: | 58.02 | 6.14 | 8.81 |
| | 58.05 | 6.25 | 8.79 |

b) *Diethylic Ester of p-[di-(β-hydroxyethyl)-amino]-benzoyl-L-asparagic Acid (III)*

To a suspension of 2.5 g diethylic ester of *p*-aminobenzoyl-*L*-asparagic acid (II) in 50 cm water and 40 cm glacial acetic acid, 7.5 cm³ ethylen oxide are added. After maintaining for 24 hours at the room temperature the obtained mixture is neutralized with sodium bicarbonate. An oil product thus separates which is extracted in ethyl acetate and washed with water in a separating funnel. The obtained product is dried on anhydrous sodium sulphate, filtered and the excess of ethyl acetate distilled under vacuum. A light yellow solid product separates by cooling which after repeated washings with anhydrous ethylic ether and drying melts at 72°...74°C.

*Analyses*: $C_{19}H_{29}N_2O_7$

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculated: | 57.43 | 7.30 | 7.05 |
| Found: | 57.11 | 7.05 | 6.65 |
| | 57.03 | 7.04 | 6.70 |

The IR spectrum (KBr): 2 800 ... 3 600 $cm^{-1}$, wide band with maxima at 3 350 $cm^{-1}$ $\nu_{OH}$; 3 080 $cm^{-1}$, 3 330 $cm^{-1}$ $\nu_{NH}$; 1 645 $cm^{-1}$, 1 730 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$; 1 204 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$; 1 070 $cm^{-1}$ $\nu_{C-OH}$; 1 336 $cm^{-1}$ $\nu_{C-N}$; 845 $cm^{-1}$ *para*-disubstituted benzene ring.

c) *Diethylic Ester of p-[di-(β-chloroethyl)-amino]-benzoyl-L-asparagic Acid (IV)*

A suspension of 2.5 g compound (III) in 25 ml anhydrous chloroform is treated with 10 g thionyl chloride. After refluxing the obtained mixture on a water bath for3hours a homogeneous solution forms. The solvent as well as the excess of thionyl chloride are removed by vacuum distil-

lation and the remained resinous product solved in anhydrous benzene. After drying on anhydrous sodium sulphate, filtration and benzene distillation under vacuum a colorless crystalline product melting at 37° ... 40°C is obtained.

*Analyses*: $C_{19}H_{27}Cl_2N_2O_5$

| | C% | H% | N% | Cl% |
|---|---|---|---|---|
| Calculated: | 52.53 | 6.22 | 6.45 | 16.35 |
| Found: | 52.03 | 5.92 | 6.05 | 16.05 |
| | 52.08 | 5.87 | 5.93 | 16.00 |

The IR spectrum (KBr): 3 308 $cm^{-1}$, 3 332 $cm^{-1}$ $\nu_{NH}$; 1 646 $cm^{-1}$, 1 735 $cm^{-1}$ $\nu_{CO}$; 1 535 $cm^{-1}$ amide band II; 1 340 $cm^{-1}$ $\nu_{C-N}$; 1 205 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$; 860 $cm^{-1}$ *p*-disubstituted benzene ring; 720 $cm^{-1}$ $\nu_{C-Cl}$.

## 4 Conclusions

A new *N*-mustard, derivative of the *p*-aminobenzoyl-*L*-asparagic acid was synthesized by chlorinating the *p*-[di-(β-hydroxyethyl)-amino]-benzoyl-*L*-asparagic acid with thionyl chloride.

Most of the bands occuring in the spectra of the synthesized compounds were explained, the molecular structures determined by chemical methods being thus confirmed.

An experimental study was carried out on the antitumour activity of the *N*-mustard (IV) which was found to cause important regressions on the Guérin tumour.

*Received, July 4, 1978*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Macromolecular and Organic Chemistry*

## REFERENCES

1. Bergel F., Stock A. J., J. Chem. Soc., 4563 (1957).
2. Паулинконис А. А., Карпавичюс И. К., Килдишева В. О., Кнунянц Л. И., Изв. АН СССР, ОХН, 133 (1969).
3. Пушкарева В. З., Ларйонов Ф. Л., Алфеева В. Ф., Крупенова В. Л., ЖОХ, **33**, 3379 (1963).
4. Родина Б. Л., Хворова М. Н., Пушкарева В. З., ЖОХ, **34**, 2140 (1964).
5. Скодинская Н. Е., Епуижинская П. В., Васина С. О., Курдюмова Н. К., ЖОХ, **32**, 1205 (1966).
6. Budeanu C. H., Druță I. D., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, **11**, 147 (1965).
7. Budeanu C. H., Druță I. D., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, **14**, 183 (1968).
8. Budeanu C. H., Druță I. D., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, **18**, 255 (1972).
9. Budeanu C. H., Șunel V., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, **20**, 199 (1974).
10. Budeanu C. H., Șunel V., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, **20**, 59 (1974).
11. Budeanu C. H., Șunel V., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, **18**, 169 (1972).
12. Budeanu C. H., Șunel V., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic, **17**, 207 (1971).
13. Budeanu C. H., Șunel V., Iancu I., Dăneț D., Dăneț R., Rev. Medico-Chirurgicală, Iași, 77, 817 (1973).
14. Budeanu C. H., Druță I. D., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, s. Ic., **8**, 225 (1962).

15. Drefahl G., Köning H. K., Chem. Ber., 87, 1628 (1954).
16. Wilson E., Tishler M., J. Amer. Chem. Soc., 73, 3635 (1951).
17. Usbeck G. A., Jones W. J., Robins K. R., J. Amer. Chem. Soc., 83,1113 (1961).

## SINTEZE DE SUBSTANŢE ANTICANCEROASE

### XXI. Sinteza esterului dietilic al acidului *p*-[di-(β-cloretil)-amino]-benzoil-*L*-asparagic cu potenţială activitate anticanceroasă

(Rezumat)

În scopul obţinerii de noi substanţe cu posibilă acţiune antitumorală s-a sintetizat esterul dietilic al acidului *p*-[di-β-cloretil)-amino]-benzoil-*L*-asparagic prin înlocuirea grupelor hidroxilice din compusul di-(β-hidroxietil)-aminic corespunzător cu clor. Se fac şi unele consideraţii de ordin experimental privind acţiunea antitumorală a azotiperitei sintetizate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia III
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. K. 547. 425

# ORGANISCHE SCHWEFELVERBINDUNGEN

## X. HYDRAZIDONE DES BENZTHIAZOLYL-2-MERCAPTOESSIGSÄURES

VON

AL. CAŞCAVAL

### 1. Einführung

In Fortführung unserer Arbeiten an die organische Schwefelverbindungen [1] richteten uns unsere Aufmerksamkeit auf den leicht zugänglich 2-Mercapto-benzthiazol denn dieses Thiol in die Kautschuk-Industrie jahrelang benutzt ist.

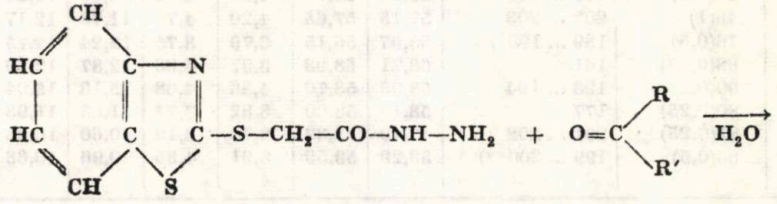
Zahlreiche Carbonsäurehydrazide auch ihre Derivaten—Hydrazidone—haben wir in die Fachliteratur als tuberkulostatische auch als antibakteriene Mitteln gefunden [3] ... [6].

Die jüngste Ergebnisse von V.B. J i g a j i n n i und Mitarbeiter [7] über die anticholinesterasische Eigenschaften einigen Hydrazidone des *N*-Morpholino- auch *N*-Piperidino-essigsäures haben wir uns ermutigt daß die Synthese einigen Hydrazidone des Benzthiazolyl-2-mercaptoessigsäures zu unternehmen haben.

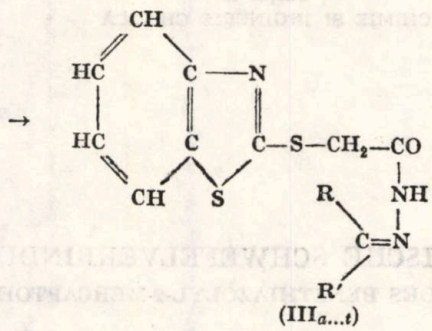
Hier stellen wir die erhaltene Ergebnisse vor.

### 2. Ergebnisse

Wir fanden, daß die Hydrazidone ($III_{a...t}$) in sehr einfacher Weise mit guten Ausbeuten erhält man wenn Benzthiazolyl-2-mercaptoessigsäurehydrazid (I) und Carbonylverbindungen ($II_{a...t}$) einwirken lassen. Der Reaktionsverlauf erwies sich als quantitativ unabhängig vom Mengenverhältnis der eingesetzten Komponenten :




(I) ($II_{a...t}$)



$(III_{a...t})$

$a$: R = R′ = $CH_3$
$b$: R = $CH_3$; R′ = $C_2H_5$
$c$: R = $CH_3$; R′ = $C_6H_5$
$d$: R = $CH_3$; R′ = 2(HO)3,5—$Cl_2C_6H_2$
$e$: R = $CH_3$; R′ = 2(HO)3,5—$Br_2C_6H_2$
$f$: R = $CH_3$; R′ = $CH_2COOC_2H_5$
$g$: R = R′ = $(CH_2)_5$
$h$: R = $CH_3$; R′ = $CH_2CH_2COOH$
$i$: R = $CH_3$; R′ = 2(HO)-4-$CH_3$-5-Cl—$C_6H_2$
$j$: R = $CH_3$; R′ = 2(HO)-4,5-$(CH_3)_2C_6H_2$
$k$: R = $CH_3$; R′ = 2(HO)5Cl—$C_6H_3$
$l$: R = $CH_3$; R′ = 2(HO)-4,6$(CH_3)_2C_6H_2$
$m$: R = $CH_3$; R′ = 4(HO)$C_6H_4$
$n$: R = H; R′ = 2(HO)$C_6H_4$
$o$: R = H; R′ = $C_6H_5$
$p$: R = H; R′ = 4$(CH_3)_2NC_6H_4$
$r$: R = H; R′ = 2Cl$C_6H_4$
$s$: R = H; R′ = 2,4-$Cl_2C_6H_3$
$t$: R = H; R′ = 2$(CH_3O)$4(HO)$C_6H_2$

Die beschriebene Hydrazidone ($III_{a...t}$) sind gut krystallisierbar, meist farblose Verbindungen. Die erhaltene Ergebnisse : Ausbeute, Schmelzpunkte auch die Elementaranalyse und die IR-Daten sind in die Tabelle 1

**Tabelle 1**

| Verbindung | Ausbeute in % (Reaktionszeit in Stunden) | Schmelzpunkt °C | C% | | H% | | N% | | IR, $\nu_{CO}$ $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ber. | gef. | ber. | gef. | ber. | gef. | |
| (III *a*) | 86(1) | 135 ... 136 | 51,61 | 51,23 | 4,65 | 4,96 | 8,70 | 9,13 | 1 670 |
| (III *b*) | 59(1) | 102 ... 103 | 53,24 | 53,61 | 5,12 | 5,33 | 14,33 | 13,86 | 1 680 |
| (III *c*) | 85(1) | 186 ... 187 | 56,78 | 56,32 | 4,73 | 4,64 | 13,63 | 13,16 | 1 670 |
| (III *d*) | 40(2) | 233 ... 234 | 47,89 | 48,08 | 3,05 | 2,61 | 9,93 | 10,07 | 1 675 |
| (III *e*) | 93(2) | 215 ... 217 | 39,63 | 39,72 | 2,52 | 2,69 | 8,15 | 7,81 | 1 670 |
| (III *f*) | 71(1) | 104 | 51,28 | 51,21 | 4,84 | 5,31 | 11,96 | 12,14 | 1 670 |
| (III *g*) | 86(1) | 160 | 56,42 | 56,43 | 5,32 | 5,23 | 13,16 | 13,03 | 1 670 |
| (III *h*) | 28(1) | 150 ... 151 | 49,85 | 49,25 | 4,45 | 5,04 | 12,45 | 11,85 | 1 680 |
| (III *i*) | 37(0,5) | 165 | 54,69 | 54,50 | 4,05 | 4,35 | 10,63 | 10,40 | 1 650 |
| (III *j*) | 50(0,5) | 168 | 59,22 | 58,84 | 4,93 | 5,21 | 10,90 | 10,73 | 1 650 |
| (III *k*) | 37(0,25) | 169 ... 170 | 52,11 | 52,04 | 3,57 | 3,50 | 10,72 | 11,16 | 1 680 |
| (III *l*) | 25(0,5) | 172 ... 173 | 59,22 | 59,10 | 4,93 | 4,50 | 10,90 | 11,24 | 1 660 |
| (III *m*) | 46(1) | 202 ... 203 | 57,15 | 57,65 | 4,20 | 4,76 | 11,76 | 12,17 | 1 690 |
| (III *n*) | 76(0,5) | 189 ... 190*) | 55,97 | 56,15 | 3,79 | 3,75 | 12,24 | 12,75 | 1 670 |
| (III *o*) | 88(0,25) | 161 | 58,71 | 58,93 | 3,97 | 4,38 | 12,87 | 12,79 | 1 680 |
| (III *p*) | 90(0,25) | 193 ... 194 | 58,03 | 58,76 | 4,86 | 4,68 | 15,13 | 15,04 | 1 680 |
| (III *r*) | 80(0,25) | 177 | 53,18 | 53,00 | 3,32 | 3,24 | 11,63 | 11,93 | 1 675 |
| (III *s*) | 87(0,25) | 201 ... 202 | 48,49 | 48,32 | 2,78 | 3,13 | 10,60 | 10,98 | 1 685 |
| (III *t*) | 66(0,5) | 199 ... 200**) | 53,29 | 53,59 | 3,91 | 4,35 | 10,96 | 10,68 | 1 670 |

*) [4] (III *n*): 187° ... 189°C; **); (III *t*): 200° ... 201°C.

angegeben. Die $^1H$—NMR-Daten einiger Verbindungen sind in die Tabelle 2 angegeben; sie beweisen in Verbindung mit den Elementaranalysen die Struktur dieser Verbindungen.

**Tabelle 2**

| Verbindung | Chemische Verschiebung $\delta$, [ppm] |
|---|---|
| (III *a*) | 1,8...1,9(6H, $2CH_3$); 4,16...4,42(2H, $CH_2$); 7,2...7,9(4H, Phenyl); 10,4(1H, NH); |
| (III *b*) | 4,25 ... 4,62(2H, $CH_2$); 7,1 ... 7,9(9H, Phenyl); 10,1(1H, NH); 11,0 (1H, OH); |
| (III *t*) | 3,7(3H, $OCH_3$); 4,2(2H, $CH_2$); 7,1...7,8(7H, Phenyl); 9,6 (1H, NH); 11,6(1H OH); |
| (III *d*) | 2,2...2,3(3H, $CH_3$); 4,2(2H, $CH_2$); 7,1...7,8(6H, Phenyl); 10,1(1H,NH), 11,5(1H, OH). |
| (III *e*) | 2,4(3H, $CH_3$); 4,3(2H, $CH_2$); 7,2 ... 7,9(6H, Phenyl); 10,2(1H, NH); 11,6(1H, OH). |

## 3. Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren (KBr) wurden mit einem Spekord-71 IR-Spektophotometer, die $^1H$—NMR-Spektren mit einem JEOL 60 Mhz-Gerät (je in DMSO-$D_6$ HMDS als interner Standard) aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

*a) Benzthiazolyl-2-mercaptoessigsäure-hydrazid (I)*

10 g Benzthiazolyl-2-mercaptoessigsäure (dargestellt aus 2-Mercaptobenzthiazol und Chloressigsäure [5] werden mit 5 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Äthanol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung versetzt man bei 15°C mit 10 ml Hydrazin-Hydrat (ca. 100%) und der krystalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen; Ausbeute 75% von (I), Schmp. 174° ... 175°C ([4], 175°C).

*b) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von ($III_{b...t}$)*

Äquimolare Mengen Säurehydrazid (I) und Carbonylverbindung ($II_{b...t}$) in Äthanol (ausser ($III_a$) und ($III_t$) wann die Reaktion ohne Lösungsmittel vergeht) einige Zeit (s. Tabelle 1) unter Rückfluß gekocht. Man läßt den Ansatz abkühlen, zur Kristallisation stehen, saugt die gebildeten Kristalle ab und kristallisiert aus Äthanol um.

* * *

Der Verfasser verdankt der Alexander von Humboldt-Stiftung Bonn-Bad Godesberg (BRD) für eine Forschungsstipendium (1975 — 1976 Freiburg i. Br.), wann diese Forschung begonnen hat. Ich danke Herrn Dr. V. Bărboiu, Institut für Makromolekulare Chemie, Jassy, für die Aufnahme und die Hilfe bei der Interpretation der $^1H$—NMR Spektra, A. Roman und F. Roman für die Aufnahme der IR—Spektren auch für die Ausführung der Elementaranalyse, den Herren Dr. C. Leonte und Dr. H. Ofenberg für die wertvolle Disskusionen.

*Eingegangen am 29. Juli 1978*

*Technische Hochschule, Jassy, Lehrstuhl für organische und makromolekulare Chemie*

## LITERATURVERZEICHNIS

1. Zugrăvescu I., Caşcaval Al., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **16**, s. Ic, 81 (1970).
2. Sprague J. M., Land A. M., in Elderfield R. C., *Heterocyclic Compounds*. Vol. 5, 1957, 484.

3. Mikulásek S., Sutoris V., Foltinova P., Koneckny C., Blöckiner G., Chem. Zvesti, 28, 686 (1974).
4. Светлева В.М., Кузнецова Е.А., Журавлев С.В., ЖОХ, 34, 983 (1964).
5. Кулчеров В.П., ЖОХ, 19, 752 (1948)
6. Budeanu C. H., Rusu G., Cojocaru Z., Nistor C., Bul. Inst. polit., Iaşi, XXII (XXVI), 3 — 4, s. II, 63 (1976).
7. Jigajinni V. B., Bennur S. C., Bennur R. S., Badiger V. V., Rev. Roum. Chim., 21, 1221 (1976).

## COMBINAŢII ORGANICE ALE SULFULUI

### X. Hidrazidone ale acidului benztiazolil-2-mercaptoacetic

(Rezumat)

Prin condensarea hidrazidei acidului benztiazolil-2-mercaptoacetic cu aldehide şi cetone în mediu alcoolic se prepară 19 hidrazidone dintre care 17 sînt necitate în literatura de specialitate ; se caracterizează compuşii obţinuţi prin date ale analizelor elementare şi prin analiză spectrală (IR, RMN).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 547. 498.

# ACYLE-THIOSEMICARBAZIDES DÉRIVÉES DE L'ACYDE 4-CHLOR-2-HYDROXY-BENZOÏQUE

PAR

C. CIUGUREANU, TOMA IORGA et MARIA CIUGUREANU

## 1. Introduction

Dans une série de travaux antérieurs [1] ... [3] ont été présentées la synthèse et l'étude de quelques acyle-thiosemicarbazides, dérivées de l'acide *p*-amino-benzoïque.

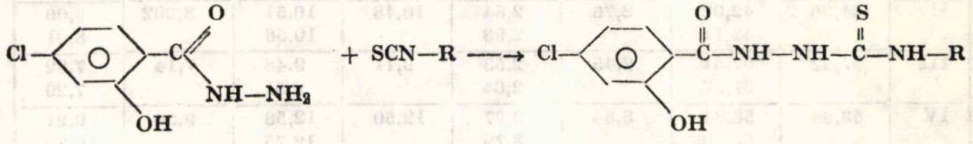
L'étude de l'activité biologique de ces produits a mis en évidence des aspects intéressants du rôle de la structure et de la composition dans le mécanisme d'interraction avec la matière vive. Pour l'élucidation de ce mécanisme il est nécessaire de connaître les principales propriétés de ces composés. L'étude des acyl-thiosemicarbazides a mis en évidence les propriétés de semiconducteurs, la capacité de complexation des ions bioactifs, par exemple les ions de cuivre [4] ... [6], la capacité d'échange ionique.

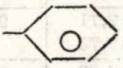
En élargissant la gamme des dérivées des thiosemicarbazides, afin d'établir des corrélations entre la structure chimique et l'activité biologique de ces composés [7], dans ce travail on présente la synthèse de quelques nouveaux composés dérivés de l'acide 4-chlor-2-hydroxy-benzoïque.

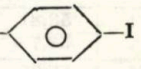
L'acide 4-chlor-2-hydroxy-benzoïque est connu comme un bon micostatique actif en *Candida albicans*, *Tricophyton gypseum*, *Staphylococus aureus*, etc.

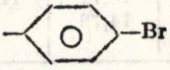
## 2. Résultats et discussions

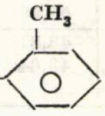
Pour la synthèse des 1-(4-chlor-2-hydroxy-benzoyle)-4-aryle-thiosemicarbazides, on a condensé l'hydrazide de l'acide 4-chlor-2-hydroxy-benzoïque avec divers izothiocyanates :

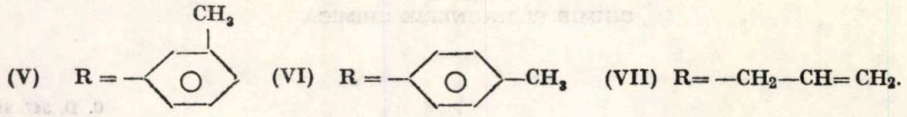


(I) R = 

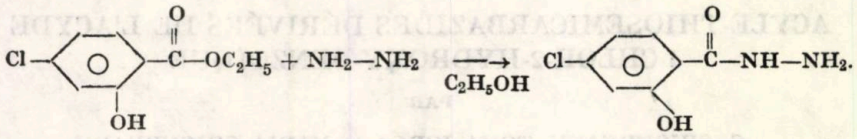
(III) R = 

(II) R = 

(IV) R = 




L'hydrazide de l'acide 4-chlor-2-hydroxy-benzoïque a été préparé par la réaction de l'ester étilique de cet acide avec l'hydrate d'hydrazine à l'ébullition, durant quatre heures :




Les nouveaux produits (I) ... (VII) ont été obtenus lors de l'ebullition de la solution alcoolique de l'hydrazide 4-chlor-2-hydroxy-benzoïque (1 mol) et de l'izothiocyanate de phényle (1 mol) respectivement de *p*-brom, *p*-iodphényle, *o*-, *m*-, *p*-tolylphényle et allyle, pendant deux heures.

Le rendement de la réaction est quantitatif. La purification a été réalisée par lavage à éther étilique pour séparer les traces des izothiocyanates et ensuite par lavage à eau chaude pour séparer les traces d'hydrazide.

Les produits résultés se présentent sous forme de poussières cristallines, blanches, insolubles en eau, en benzène, en éther, solubles en acétone, DMF, DMSO.

La structure des acyle-thiosemicarbazides synthétisées est confirmée par l'analyse chimique et spectrale en IR.

Les résultats de l'analyse chimique (Tableau 1) concordent avec les données théoriques déduites de la structure proposée.

**Tableau 1**

*Les résultats de l'analyse chimique*

| Produit | C% | | H% | | N% | | S% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | calculé | trouvé | calculé | trouvé | calculé | trouvé | calculé | trouvé |
| I | 52,21 | 52,19<br>52,14 | 3,76 | 3,69<br>3,70 | 13,06 | 13,28<br>13,24 | 9,94 | 9,92<br>9,96 |
| II | 41,96 | 42,02<br>42,11 | 2,76 | 2,84<br>2,93 | 10,48 | 10,51<br>10,56 | 8,002 | 8,06<br>8,01 |
| III | 37,52 | 37,61<br>37,57 | 2,45 | 2,53<br>2,64 | 9,11 | 9,48<br>9,51 | 7,14 | 7,22<br>7,29 |
| IV | 53,64 | 53,84<br>53,70 | 3,84 | 3,97<br>3,79 | 12,50 | 12,58<br>12,75 | 9,54 | 9,21<br>9,32 |
| V | 53,64 | 53,81<br>53,76 | 3,84 | 3,89<br>3,91 | 12,50 | 12,71<br>12,75 | 9,54 | 9,48<br>9,52 |
| VI | 53,64 | 53,66<br>53,78 | 3,84 | 3,88<br>3,85 | 12,50 | 12,69<br>12,75 | 9,54 | 9,39<br>9,42 |
| VII | 46,11 | 43,81<br>43,64 | 4,19 | 4,23<br>4,28 | 14,69 | 14,71<br>14,78 | 11,19 | 11,27<br>11,32 |

L'étude spectrale en IR a été effectuée dans le domaine des fréquences caractéristiques aux groupes contenus par ces combinaisons. On a utilisé un spectrophotomètre SP-200. Les spectres ont été obtenus par des suspensions dans nuyol.

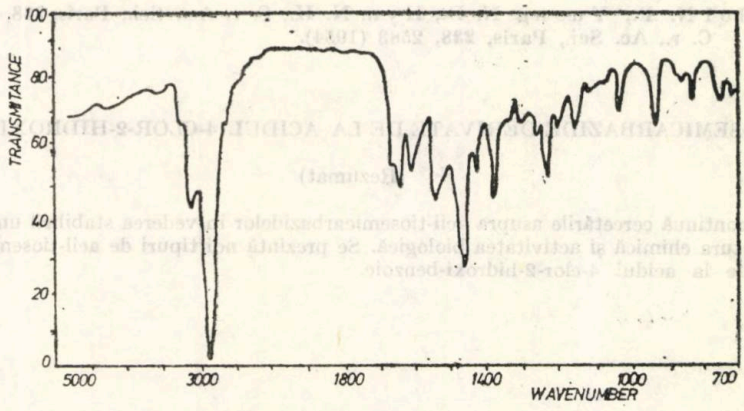
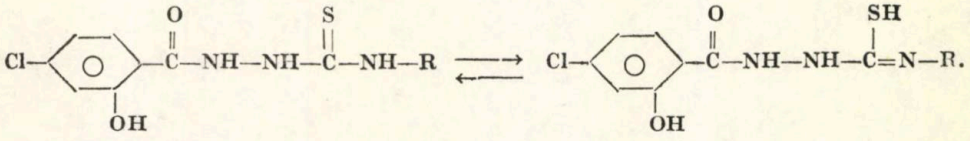



fig. 1. — Spectre IR de 1—(4-chlor-2-hydroxy-benzoyle)-4-iodphényle-thiosemicarbazide.

Dans les spectres IR des composés synthétisés on constante l'existence des vibrations caractéristiques des principaux groupes fonctionels. On remarque les vibrations : $\nu_{CO} = 1\,600\ cm^{-1}$; $\nu_{NH\ amidique} = 1\,640\ cm^{-1}$;

$$\nu_{NH} = 3\,100\ cm^{-1}; \quad \nu_{OH} = 3\,500\ cm^{-1}.$$

Les thiosemicarbazides peuvent adopter deux formes tautomères thion-thiol :




L'absence de la vibration d'absorption dans la région 2 500 $cm^{-1}$, càractéristique pour le groupe S—H et la présence de la vibration $\nu_{C=S} = 940\ cm^{-1}$, indique pour ces composés, la structure thionique.

*Reçue le 29 novembre 1978*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire de Chimie Générale et*
*de Chimie Technologique*

## BIBLIOGRAPHIE

1. Budeanu E., Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XIII, S. Ib, 157 (1967).
2. Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, XV, S.Ic., 55 (1969).
3. Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi XIV, S.Ic, 81 (1968).

4. Budeanu E., Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, XVI, S.Ic. 93 (1968).
5. Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, XVI, S.Ic, 353 (1970).
6. Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, XV, S.Ic. 145 (1969).
7. Buu-Hoï N. P., Yuong N. D., Hym N. H., C. r. Ac.. Sci., Paris, 238, 295 (1954); C. r., Ac. Sci., Paris, 238, 2583 (1954).

## ACIL-TIOSEMICARBAZIDE DERIVATE DE LA ACIDUL 4-CLOR-2-HIDROXI-BENZOIC

(Rezumat)

Se continuă cercetările asupra acil-tiosemicarbazidelor în vederea stabilirii unor corelații între structura chimică și activitatea biologică. Se prezintă noi tipuri de acil-tiosemicarbazide, derivate de la acidul 4-clor-2-hidroxi-benzoic.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 547.574.4; 547.491.4

# ADIȚIA IZOCIANATULUI DE FENIL LA ANILII BENZ- ȘI NAFTOTIAZOLULUI

DE

C. H. BUDEANU și IOANA CIOCOIU

## 1. Introducere

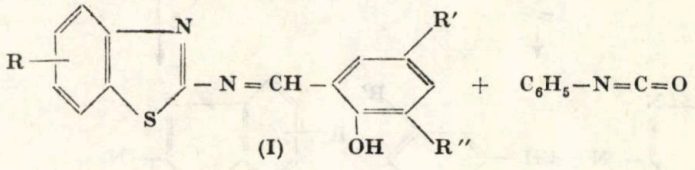
S-a studiat reacția de adiție a izocianatului de fenil la legătura C=N a unor anili ai benz- și naftotiazolului. Mecanismul propus implică o cicloadiție conform unui mecanism în mai multe trepte. S-au obținut cicloaducți 2 : 1, cu o structură de triazin-dionă simetrică.

## 2. Rezultate și discuții

Literatura de specialitate citează asemenea reacții în cazul anililor benzaldehidei și benzofenonei și a C-aril-N-alchil azometinelor, reacții care duc la aducți 1 : 1 sau 1 : 2 [1]...[6].

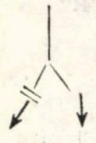
Plecînd de la aceste date s-a încercat reacția de adiție a fenilizocianatului la anilii (I) preparați de noi[7]. S-au obținut cicloaducți 2 : 1 cu structură de hexahidro-*s*-triazindionă (III).

Mecanismul propus implică o cicloadiție la legătura C=N anilică conform unui mecanism în mai multe trepte. Pentru început are loc formarea unui dipol 1,4 în urma reacției unui mol de anil cu un mol de izocianat. Acest dipol 1,4 se poate stabiliza în două moduri: a) prin închiderea unui ciclu de patru atomi, incluzînd atomul de azot și nu cel de oxigen, după cum a dovedit R i c h t e r [6]; b) prin adiția unui dipolarofil și închiderea unui ciclu de triazină.

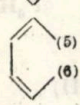


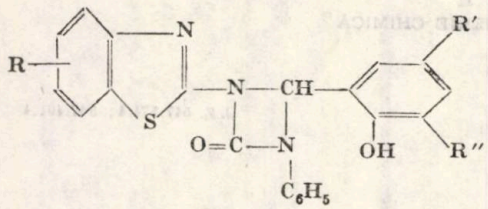

(I)

*a*: R= (6) $OCH_3$; R′=R″=H
*b*: R= (6)$OCH_3$; R′=$NO_2$; R″=H
*c*: R=(6)$CH_3$; R′=$NO_2$; R″=H
*d*: R=(6)$CH_3$; R′=H; R″=$NO_2$

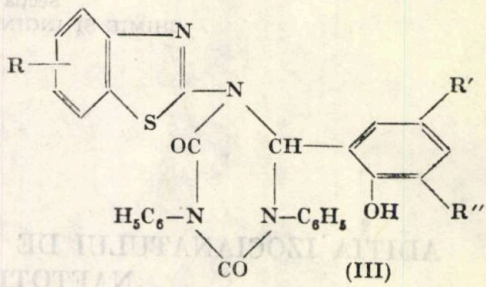


*e*: R= ; R′=R″=H


*f*: R=  ; R′=$NO_2$; R″=H



(II)



(III)

*a*: R=(6)$OCH_3$; R′=R″=H

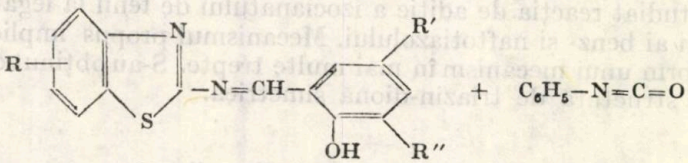
*b*: R=(6)$OCH_3$; R′=$NO_2$; R″=H

*c*: R=(6)$CH_3$; R′=$NO_2$; R″=H

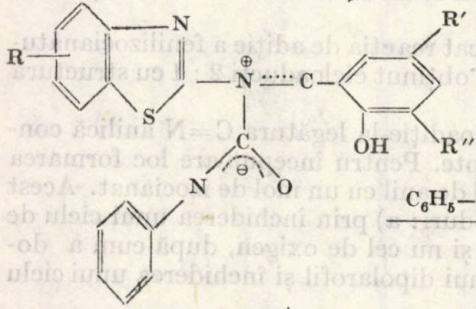
*d*: R=(6)$CH_3$; R′=H; R″=$NO_2$

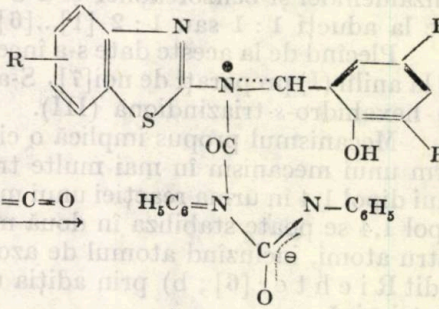
*e*: R= ; R′=R″=H

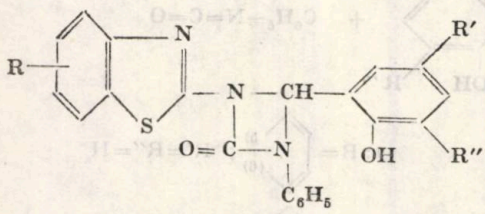
*f*: R= ; R′=$NO_2$; R″=H



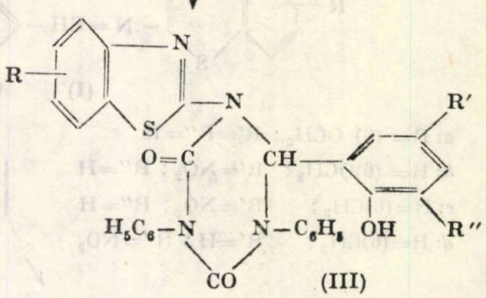
(I)







(II)



(III)

O capacitate mai mare de reacție s-a observat la anilii cu grupe nitro, acceptoare de electroni, în poziția *meta* (3 sau 5) față de CH anilic, ceea ce se poate explica prin mărirea nucleofilicității legăturii C=N anilice (I *b,e,d,f*).

Anilii substituiți în poziția 5 cu brom, donor de electroni, determină activarea legăturii C=N, mărind astfel capacitatea de reacție, însă micșorează nucleofilicitatea acestei legături, ceea ce se manifestă asupra direcției reacției de adiție. În acest caz se formează, probabil, un ciclu de patru atomi, mult mai instabil, pe care n-am reușit să-l separăm.

Cu toate că reacția a fost încercată cu o serie de 14 anili [7], numai în unele cazuri s-au obținut rezultate nete.

Structurile aducților au fost dovedite prin analize cantitative, spectre IR. În aceste spectre se regăsesc vibrațiile caracteristice grupei C=O între 1 650 și 1 690 $cm^{-1}$ precum și între 1 740 și 1 770 $cm^{-1}$, conform indicațiilor din literatură [5], [6].

## 3. Partea experimentală

Triazindionele obținute au fost sintetizate prin încălzirea, fără solvent, a unui mol de anil cu trei moli de izocianat de fenil, la 80°C, pe baie de ulei, timp de 10...25 ore. Produsul format a fost purificat prin spălare cu eter și recristalizare din acetonă — apă.

**Tabelul 1**

*Rezultatele analizei triazindionelor sintetizate*

| Nr. crt. | C% | | H% | | N% | | P.t. °C | Spectru IR |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | calc. | găsit | calc. | găsit | calc. | găsit | | |
| III a | 66,66 | 66,01 | 4,21 | 4,37 | 10,72 | 10,70 | 205 | 1 650 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ 1 030 $cm^{-1}$ $\nu_{C-OH}$ |
| III b | 61,37 | 60,85 | 3,70 | 3,79 | 12,34 | 11,90 | 320 | 1 650 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ 1 025 $cm^{-1}$ $\nu_{C-OH}$; 1 320, 1 560 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2}$ sim., asim. |
| III c | 63,15 | 63,45 | 3,81 | 3,78 | 12,70 | 13,16 | 275 | 1 680 $cm^{-1}$ $\nu_{CO}$; 1 030 $cm^{-1}$ $\nu_C$ 1 310 $cm^{-1}$, 1 540$cm^{-1}$ $\nu_{NO_2}$ sim., asim. |
| III d | 63,16 | 63,23 | 3,81 | 3,98 | 12,70 | 12,81 | 198 | 1 695 $cm^{-1}$ $\nu_{CO}$, 1 030 $cm^{-1}$ $\nu_{CO}$ 1 315, 1 540 $cm^{-1}$, $\nu_{NO_2}$ sim., asim. |
| III e | 70,84 | 70,55 | 4,08 | 4,29 | 10,33 | 10,00 | 338 | 1 660 $cm^{-1}$, $\nu_{CO}$ 1 030 $cm^{-1}$ $\nu_{CO}$ |
| III f | 65,41 | 65,20 | 3,57 | 3,50 | 11,92 | 12,11 | 350 | 1 650 $\nu_{C=O}$ 1 030 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ 1 315, 1 550 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2}$ sim., asim. |

## 4. Concluzii

S-au sintetizat noi triazindione simetrice prin adiția izocianatului de fenil la legătura C=N a unor anili ai benz- și naftotiazolului. S-a studiat mecanismul reacției precum și structura produșilor obținuți.

*Primită la 2 noiembrie 1977*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de chimie organică și macromoleculară*

## BIBLIOGRAFIE

1. Lange N. A., J. Amer. Chem. Soc., **48**, 2440 (1926).
2. Huisgen R., Herbig K., Morikawa M., Chem. Ber., **100**, 1107 (1967).
3. Bartmann W., Chem. Ber., **100**, 2939 (1967).
4. Al-Sayyab A. F., Lawson A., Stevens J. O., Chem. Soc., **C**, 411 (1968).
5. Зобова Н. Н., Русанов Г. Н., Арбузов Б. А., Изв. АН СССР, ОХН, **9**, 2016 (1972).
6. Richter R., Chem. Ber., **102**, 938 (1969).
7. Avramovici S., Ciocoiu I., Airinei A., Soifer I., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **XVIII**, s. IC, 61 (1972).

## ADDITION DE L'ISOCYANATE DE PHÉNYL AUX ANILS DU BENZ- ET NAPHTOTHIAZOLE

(Résumé)

On a synthétisé de nouvelles triazindiones symétriques par l'addition de l'isocyanate de phényl à la liaison C = N de certains anils du benz- et naphtothiazole. On a étudié le mecanisme de la réaction et la structure des produits obtenus.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 667.212

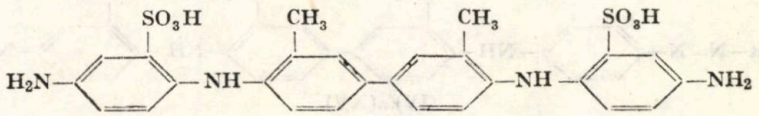
# COLORANŢI AZOICI OBŢINUŢI PRIN DIAZOTAREA ACIDULUI *o*-TOLIDIN-N, N-bis(4-AMINO-BENZEN-2-SULFONIC) ŞI CUPLARE CU DIFERITE COMPONENTE DE CUPLARE

DE

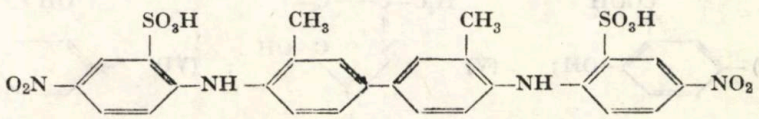
GH. LUPUŞOR şi VALERIA GORDUZA

## 1. Introducere

Acidul *o*-tolidin-N, N-bis(4-amino-benzen-2-sulfonic) (I) a fost preparat prin reducerea [1] acidului *o*-tolidin-N, N-bis(4-nitro-benzen-2-sulfonic) (II), intermediar obţinut prin condensarea acidului 4-nitro-clorbenzen-2-sulfonic cu tolidină [2] :



(I)



(II)

În lucrarea de faţă se prezintă sinteza a 15 coloranţi azoici noi, prin diazotarea compusului (I) şi cuplarea diazoderivatului obţinut cu diferite componente de cuplare.

## 2. Partea teoretică

Susceptibil de diazotare la cele două grupe amino din poziţiile 4,4′, compusul (I) conduce la formarea unei sări de aril tetrazoniu.

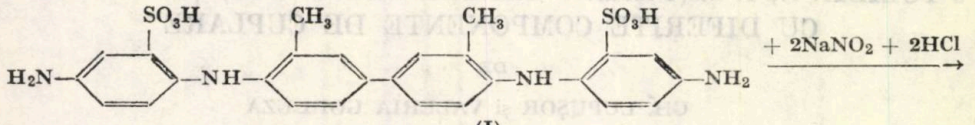
Diazotarea aminelor cu greutate moleculară mare, care conţin în moleculă substituenţi atrăgători de electroni ($SO_3H$, $-NO_2$), prezentînd, astfel, o bazicitate mică şi o solubilitate în apă redusă, decurge dificil şi este posibilă numai după transformarea aminei în sare relativ solubilă în apă [3].

Diazotarea compusului (I) s-a efectuat după transformarea prealabilă a acestuia în clorhidrat, prin fierberea, sub agitare, a aminei, cu cantitatea stoichiometric necesară de acid clorhidric concentrat. La suspensia clor-

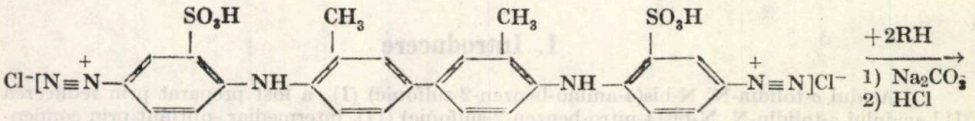
hidratului, răcită cu gheață, s-a adăugat, sub agitare, repede, soluția de azotit de sodiu, rezultînd clorura de aril tetrazoniu. Clorura de aril tetrazoniu obținută poate cupla cu diferite componente de cuplare, obținîndu-se coloranți disazoici simetrici sau asimetrici.

Pentru obținerea de coloranți azoici s-au folosit următoarele componente de cuplare: acid salicilic, 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă, rezorcină, β-naftol, acid Schäffer, sare *G*, sare *R*, acid Neville-Winther, acid gama, acid cromotrop, acid *H*, acid Chicago *SS*.

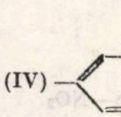
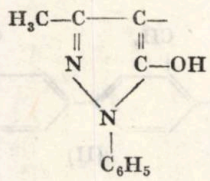
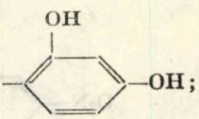
Coloranții (IV)...(XVIII) au fost obținuți conform schemei de reacții:

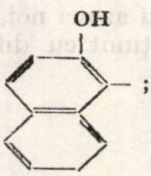
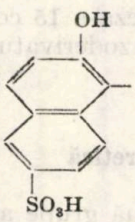
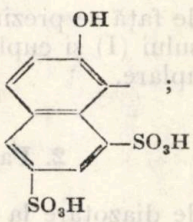
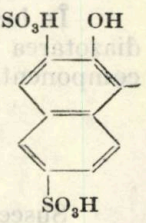


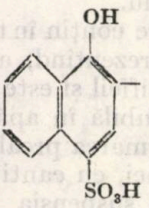
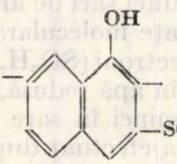
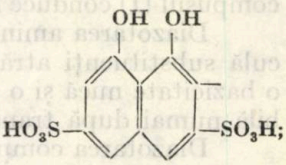
(I)

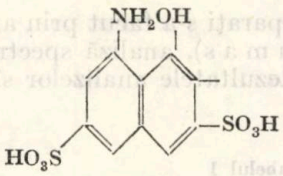
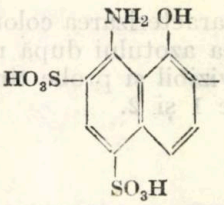


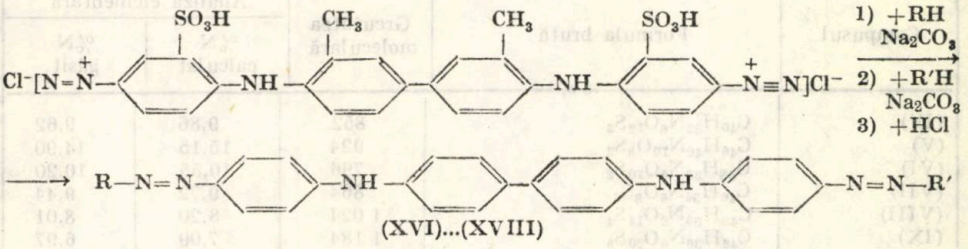
(IV)...(XV)

R: (IV)  ; (V)  ; (VI) 

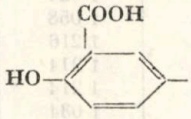
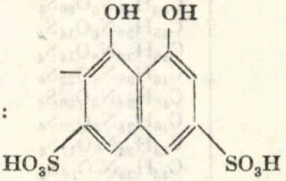
(VII)  ; (VIII)  ; (IX)  ; (X) 

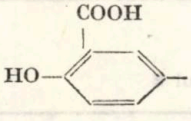
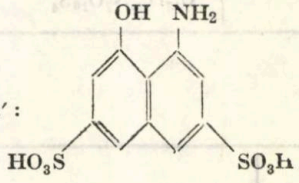
(XI)  ; (XII)  ; (XIII) 

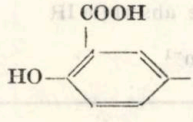
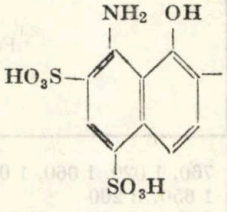
(XIV)  ; (XV) 



(XVI)...(XVIII)

(XVI) R:  , R′: 

(XVII) R:  , R′: 

(XVIII) R:  , R′: 

Cuplarea s-a efectuat în mediu alcalin, mediu în care toate componentele de cuplare menționate, conținînd grupe hidroxilice, sînt activate și, astfel, capabile să participe la reacție. Alcalinitatea mediului, asigurată prin adăugarea unei soluții apoase de carbonat de sodiu, a fost menținută între limitele de pH = 7...9,4 (indicator galben brillant).

Temperatura cuplării a fost cuprinsă între 0° și 5°C în etapa de amestecare a componenților și între 18° și 20°C în etapa de perfectare a reacției.

Coloranții au fost separați din masa de reacție, după precipitare prin acidulare cu acid clorhidric, prin filtrare la vid.

Purificarea coloranților s-a efectuat prin reluarea cu apă acidulată cu acid clorhidric, la cald și filtrare la vid, operații repetate pînă la absența cenușii în probele supuse combustiei.

Caracterizarea coloranților preparați s-a făcut prin analiză elementară (dozarea azotului după metoda D u m a s), analiză spectrală în domeniile IR și vizibil și probe tinctoriale. Rezultatele analizelor sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

**Tabelul 1**

| Compusul | Formula brută | Greutatea moleculară | Analiza elementară | |
|---|---|---|---|---|
| | | | %N calculat | %N găsit |
| (IV) | $C_{40}H_{32}N_6O_{12}S_2$ | 852 | 9,86 | 9,62 |
| (V) | $C_{46}H_{40}N_{10}O_8S_2$ | 924 | 15,15 | 14,90 |
| (VI) | $C_{38}H_{32}N_6O_{10}S_2$ | 796 | 10,55 | 10,20 |
| (VII) | $C_{46}H_{36}N_6O_8S_2$ | 864 | 9,72 | 9,44 |
| (VIII) | $C_{46}H_{36}N_6O_{14}S_4$ | 1 024 | 8,20 | 8,01 |
| (IX) | $C_{46}H_{36}N_6O_{20}S_6$ | 1 184 | 7,09 | 6,97 |
| (X) | $C_{46}H_{36}N_6O_{20}S_6$ | 1 184 | 7,09 | 6,93 |
| (XI) | $C_{46}H_{36}N_6O_{14}S_4$ | 1 024 | 9,72 | 9,48 |
| (XII) | $C_{46}H_{38}N_8O_{14}S_4$ | 1 058 | 10,58 | 10,38 |
| (XIII) | $C_{46}H_{36}N_6O_{22}S_6$ | 1 216 | 6,99 | 6,79 |
| (XIV) | $C_{46}H_{38}N_8O_{20}S_6$ | 1 214 | 9,22 | 8,97 |
| (XV) | $C_{46}H_{38}N_8O_{20}S_6$ | 1 214 | 9,22 | 9,01 |
| (XVI) | $C_{43}H_{34}N_6O_{17}S_4$ | 1 034 | 8,12 | 7,98 |
| (XVII) | $C_{43}H_{35}N_7O_{16}S_4$ | 1 033 | 9,48 | 9,40 |
| (XVIII) | $C_{43}H_{35}N_7O_{16}S_4$ | 1 033 | 9,48 | 9,34 |

**Tabelul 2**

| Compusul | Frecvența de absorbție IR $cm^{-1}$ | Maxim de absorbție în spectrul vizibil, $\lambda_{max}$ mμ |
|---|---|---|
| (IV) | 760, 1 020, 1 060, 1 090, 1 160, 1 270, 1 460, 1 500, 1 555, 1 595, 1 650, 3 200 | 465 |
| (VI) | 815, 960, 980, 1 020, 1 050, 1 120, 1 180, 1 270, 1 310, 1 480, 1 520, 3 300 | 490 |
| (VII) | 825, 995, 1 015, 1 075, 1 150, 1 200, 1 285, 1 330, 1 395, 1 495, 1 590, 3 250 | 510 |
| (VIII) | 815, 905, 995, 1 020, 1 070, 1 115, 1 180, 1 496, 1 580, 2 950 | 535 |
| (IX) | 830, 1 040, 1 130, 1 310, 1 325, 1 380, 1 490, 1 585, 3 300 | 580 |
| (X) | 820, 1 035, 1 170, 1 310, 1 400, 1 500, 1 585, 2 950 | 580 |
| (XII) | 815, 890, 950, 1 030, 1 160, 1 290, 1 480, 1 585, 3 300 | 550 |
| (XIII) | 820, 1 040, 1 115, 1 180, 1 490, 1 590, 3 300 | 580 |
| (XIV) | 790, 1 040, 1 170, 1 496, 1 595, 2 950 | 585 |
| (XV) | 770, 1 030, 1 170, 1 320, 1 490, 1 580 | 570 |
| (XVI) | 825, 1 025, 1 170, 1 490, 1 580, 2 200, 2 950 | 550 |
| (XVII) | 825, 1 025, 1 170, 1 395, 1 495, 1 590, 2 950 | 580 |
| (XVIII) | 820, 1 020, 1 170, 1 495, 1 580, 2 900 | 585 |

Datele cuprinse în tabelul 1 indică o bună concordanță între valorile găsite prin analiză și cele calculate la dozarea azotului.

Examinarea spectrelor IR ale compușilor sintetizați (tabelul 2) indică prezența benzilor de absorbție specifice grupelor azo în domeniile 1 460... ...1 495 $cm^{-1}$ și 1 580...1 590 $cm^{-1}$, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [5]...[9]. Aparația acestor benzi este condiționată de nesuprapunerea benzilor care apar datorită vibrațiilor de deformație de valență ale legăturilor C—H (1 452...1 468 $cm^{-1}$) și 1 450...1 500 $cm^{-1}$), precum și de simetria compusului studiat.

Pe de altă parte, este evidentă banda caracteristică vibrației de valență a legăturii dintre nucleul aromatic și atomul de azot, sub forma unui pic ascuțit sau a unui dublet, în domeniul 1 120...1 170 $cm^{-1}$ [9], [10].

Valorile maximelor de absorbție în domeniul vizibil, prezentate în tabelul 2, corespund culorilor obținute în probele tinctoriale efectuate pe bumbac și celuloză regenerată.

Colorantul (IV) este galben, colorantul (V) este oranj. Colorantul (VI), care prezintă grupe hidroxilice în pozițiile *orto* și *para* față de grupa azo, vopsește intens în culoare brun-roșcată.

Cuplările în care grupa azo este orientată în poziția α a nucleului naftalenic au dus la coloranți cu nuanțe deschise (VII)...(X).

Grupa sulfonică din poziția 8 a nucleului naftalenic exercită un efect hipsocrom. Astfel, colorantul (IX) vopsește bumbacul în galben-roșcat, iar colorantul (X) în violet-roșcat.

Cuplările în care grupa azo este orientată în poziția β a nucleului naftalenic conduc la obținerea de coloranți cu nuanțe închise.

Coloranții (XI), (XII) vopsesc bumbacul în nuanțe brun-violet, iar coloranții (XII)...(XV), în nuanțe albastre.

Coloranții (XVI)...(XVIII), în care una din componentele de cuplare este acidul salicilic, sînt de culoare albastră, mai puțin intensă decît cea a coloranților (XIII)...(XV).

Coloranții (IV) ... (XVIII) vopsesc bumbacul și celuloza regenerată, dar, posedînd grupe sulfonice, prezintă afinitate și pentru lînă.

Studii tinctoriale preliminare atestă că unii din coloranții preparați (IV) ... (VI), (XI), (XIII) prezintă nuanțe vii, pure și ar putea găsi aplicare practică.

## 3. Partea experimentală

a) *Diazotarea acidului o-tolidin-N, N-bis (4-amino-benzen-2-sulfonic)*

2,16 g (0,004 moli) acid *o*-tolidin-N, N-bis(4-amino-benzen-2-sulfonic) se ampastează cu 20 ml apă și 1 ml HCl ($d = 1,19$). Se fierbe, sub agitare, 30 min. Clorhidratul format se răcește la 0° ... 5°C, sub agitare, rezultînd o suspensie fină. Se adaugă rapid 0,55 g (0,008 moli) azotit de sodiu, sub formă de soluție apoasă 20%, iar sub agitare, în picături, 2 ml HCl ($d = 1,19$). Se agită 1 h la 5°C. Suspensia diazoderivatului format se utilizează imediat pentru prepararea coloranților azoici, prin reacția de cuplare.

b) *Prepararea coloranților disazoici simetrici*

Diazoderivatul, obținut în condițiile menționate la pct. a), se adaugă, sub agitare, peste o soluție alcalină (30 ml soluție de 30% de carbonat de sodiu), care conține 0,008 moli componentă de cuplare (acid salicilic, 1-sulfo-fenil-3-metil-5-pirazolonă, rezorcină, β-naftol, acid Schäffer, sare *G*, sare *R*, acid Neville-Winther, acid gama, acid cromotrop, acid *H*, acid Chicago *SS*), la temperatura de 0°C. Se continuă agitarea la temperatura ambiantă, timp de 1 oră.

Se verifică pH-ul mediului, care trebuie să prezinte o reacție alcalină la indicator galben brillant. Precipitarea coloranților se face prin adăugarea de acid clorhidric ($d = 1{,}19$), sub agitare. pînă la pH = 2 (indicator universal). Coloranții precipitați se filtrează la vid.

c) *Prepararea coloranților disazoici asimetrici*

La diazoderivatul obținut în condițiile menționate la pct. a) se adaugă 0,004 moli acid salicilic (dizolvat în 15 ml soluție de carbonat de sodiu 30%), la 5°C, sub agitare. Se agită 30 min la 5°C, după care se adaugă, sub agitare, 0,004 moli din cea de-a doua componentă de cuplare (acid cromotrop, acid *H*, acid Chicago *SS*), dizolvată în 15 ml soluție 30% carbonat de sodiu. Se agită la 20°C, timp de 1 h, pentru perfectarea reacției. Precipitarea coloranților se face prin acidulare cu HCl ($d = 1{,}19$) (indicator universal). Coloranții precipitați se separă prin filtrare la vid.

## 4. Concluzii

1. Acidul *o*-tolidin-N,N-bis(4-amino-benzen-2-sulfonic) poate fi folosit în calitate de componentă de diazotare.

2. Diazoderivatul acidului *o*-tolidin-N,N-bis(4-amino-benzen-2-sulfonic) a fost cuplat în mediu alcalin cu diferite componente de cuplare obținîndu-se 15 coloranți azoici noi.

3. Compoziția compușilor sintetizați a fost evidențiată prin analiză elementară, iar structura prin spectroscopie IR.

4. Valorile maximelor de absorbție în vizibil ale coloranților preparați corespund culorilor obținute, pe fibre de bumbac și celuloză regenerată, în probele tinctoriale efectuate.

*Primită la 5 martie 1976*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de chimie organică și macromoleculară*

## BIBLIOGRAFIE

1. Lupușor Gh., Gorduza V., Bul. Inst. polit. Iași, XIX (XXIII), *3—4*, 119 (1973).
2. Lupușor Gh., Gorduza V., Secure V., Bul., Inst. polit. Iași, XVII (XXI), *1—2*, 71, 1971.
3. Zollinger H., *Azo and Diazo Chemistry. Aliphatic and Aromatic Compounds* Intersci. Publ., Inc., New-York-London, 1961, 18.
4. Avram M., Mateescu Gh., *Spectroscopia în infraroșu, Aplicații în chimia organică*. Ed. Tehn., Buc., 1966, 387.
5. van Aiken T. V., Rinehart K. L., J. Amer. Chem. Soc., 84, 3736 (1962).
6. Overberger C. G., Weinshenker N., Anselme J. P., J. Amer. Chem. Soc., 86, 5364 (1964).
7. Church R.F.R., Kende A.S., Weiss M.J., J. Amer. Chem., 87, 2665 (1965).
8. Gale D.M., Middleton M.J., Krespen C.G., J. Amer. Chem. Soc., 87, 657 (1965).
9. Bassignana P., Cograssi C., Tetrahedron, 20, 2361 (1964).
10. Rosenthal A., Weir M.R.S., J. Org. Chem., 28, 3025 (1963).

## AZO DYES OBTAINED BY DIAZOTIZATION OF THE *o*-TOLIDINE-N, N-bis (4-AMINO-BENZENE-2-SULPHONIC) ACID AND COUPLING WITH DIFFERENT COUPLING COMPONENTS

(Summary)

The *o*-tolidine-N, N-bis (4-amino-benzene-2-sulphonic) acid contains two amino groups in the *p*, *p'* position and can be submitted to diazotization.

The *o*-tolidine-N, N-bis (4-amino-benzene-2-sulphonic) acid diazoderivative was coupled, in alkali medium, with different coupling components, 15 new dyes being thus obtained.

The structure of the synthesised compounds was elucidated by means of elemental analysis as well as of IR spectral measurements.

The values of the visible absorption maxima of the prepared compounds correspond to the colours obtained on cotton fibres in the accomplished tinctorial samples.

A modification of absorption was noticed in visible, as a function of coplanarity of the aromatic rings as well as of the sterical factors.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 678—13

# CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES COPOLYMÈRES BUTADIÈNE + α - MÉTHYLE-STYRÈNE

PAR

M. NICU, DOREL FELDMAN et CORNELIU AIRINEI

## 1. Introduction

Le problème de la détermination la plus précise de la structure des copolymères butadiène + α - méthyle-styrène (B+MS) a été étudié dans le but d'améliorer les propriétés du caoutchouc synthétique. Les études concernant la structure du produit industriel ont été effectuées à l'aide de certaines méthodes physiques : réfractométrie, spectroscopie UV ou IR, pyrolyse et chromatographie, spectroscopie RMN [1]. Cette dernière méthode pose des questions spéciaux parce qu'il s'agit de la distribution séquencielle d'un copolymère diène-vinylique. L'analyse de la distribution séquencielle du copolymère B + MS, à B encadrée 1, 2 - (copolymère vinylique) a été effectuée en termes de pentades à 220 MHz [2].

Le but de ce travail c'est la détermination de la distribution séquencielle dans une série de copolymères B + MS, synthétisés dans des conditions similaires aux celles industrielles, mais ayant des différentes proportions des co-monomères.

## 2. Partie expérimentale

La copolymèrisation a été conduite en émulsion, à 18°C, selon une recette industrielle, en limitant le taux de conversion à des valeurs de moins de 10%. Les concentrations en MS dans le mélange réactionnel sont présentées dans le tableau 1.

Après la démonomérisation du latex, les copolymères ont été précipités.

Les spectres RMN ont été déterminés immédiatement après la synthèse à l'aide d'un appareil JEOL-$C_{60}$-HL, en employant comme solvant l'hexachlore-butadiène (5%) à 140°C. L'hexaméthyle-disiloxane a fourni le signal de référence.

La composition des copolymères a été établie selon la méthode indiquée en [1]. Un calculateur JEOL-JEC-6 a été utilisé pour déterminer les constantes de copolymérisation et la distribution des diades et pour optimiser les courbes.

**Tableau 1**

*Concentrations en α - méthyle-styrène dans le mélange réactionnel*

| Épreuve | % α-méthyle-styrène | |
|---|---|---|
| | molaires | gravimétrique |
| *1* | 13,23 | 25 |
| *2* | 14 97 | 27,5 |
| *3* | 16,40 | 30 |
| *4* | 27,24 | 45 |
| *5* | 31,39 | 50 |
| *6* | 35,87 | 55 |

**Tableau 2**

*Composition des copolymères*

| Épreuve | Fraction molaire | |
|---|---|---|
| | α-méthyle-stirène ($f_1$) | butadiène ($f_2$) |
| *1* | 0,088 | 0,912 |
| *2* | 0,104 | 0,896 |
| *3* | 0,112 | 0,888 |
| *4* | 0,177 | 0,823 |
| *5* | 0,207 | 0,793 |
| *6* | 0,224 | 0,776 |

## 3. Résultats et discussions

La fig. 1 présente les spectres RMN des six copolymères et le tableau 2 présente la coposition des copolymères.

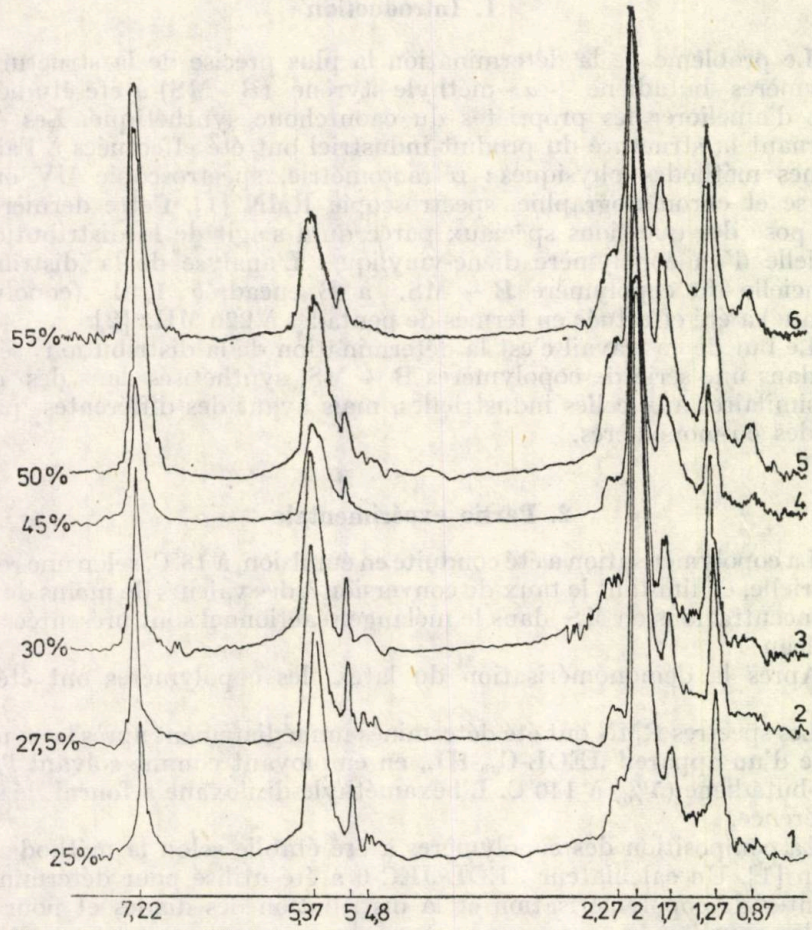



Fig. 1. — Spectres RMN des copolymères B + MS obtenus (d'après le tableau 1).

Les constantes de copolymérisation du système B + MS ont été établies à l'aide de la méthode Finemann-Ross [3]. Dans ce but on a réprésenté $n-1/x$ en fonction de $n/x^2$, ou $n=f_1/f_2$ et $x$ est le rapport molaire des co-monomères dans le mélange réactionnel. Dans la fig. 2 est représentée la ligne droite optimum, obtenue par la méthode de Gauss.

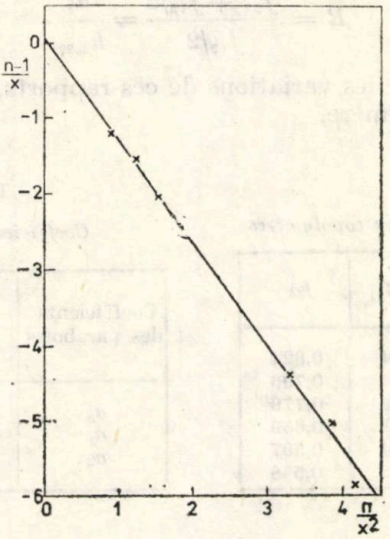



Fig. 2. — Diagramme Finemann — Ross pour le système B + MS copolymérisé en émulsion.

Ont été obtenues les suivantes valeurs des constantes de copolymérisation :

$r_1 = 0{,}11$ ($\alpha$ - méthyle-styrène) (A),

$r_2 = 1{,}401$ (butadiène) (B).

Ces résultats concordent avec ceux trouvés dans littérature [5], [6] et déterminés par d'autres méthodes.

Les spectres RMN des copolymères donnent un nombre plus grand de signaux que les spectres des homopolymères, dues aux liaisons entre les deux co-monomères. On constate ces signaux à 2,27 et 4,8 ppm.

Le signal à 2,27 ppm a été attribué aux protons du groupe méthylénique de la B, liés au carbon tertiaire de la MS :

$$\ldots-CH_2-CH=CH-\underline{CH_2}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{Ph}{|}}{C}}-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-\ldots$$

Les calculs théoriques [4] des concentrations des liaisons A—B ($f_{12}$) pour chaque épreuve ont confirmé cette attribution. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Pour une attribution correcte le rapport des signaux à 2 ppm et à 2,27 ppm ($h_2/h_{2,27}$), mesuré par leurs hauteurs, en considérant que les largeurs sont identiques, doit être égal au rapport établi entre les fractions des diades du type 22 plus la moitié des fractions de la diade 12 et la moitié des fractions de la diade 12 :

$$R = \frac{f_{22} + f_{12}/2}{f_{12}/2} = \frac{h_2}{h_{2,27}}.$$

La fig. 3 présente les variations de ces rapports, fonction de la teneur en MS dans le copolymère.

**Tableau 3**

*Fractions des diades dans les copolymères*

| Épreuve | $f_{11}$ | $f_{12}=f_{21}$ | $f_{22}$ |
|---|---|---|---|
| *1* | 0,001 | 0,174 | 0,824 |
| *2* | 0,001 | 0,204 | 0,796 |
| *3* | 0,002 | 0,219 | 0,779 |
| *4* | 0,008 | 0,341 | 0,650 |
| *5* | 0,010 | 0,394 | 0,597 |
| *6* | 0,016 | 0,425 | 0,558 |

**Tableau 4**

*Coefficients des paraboles*

| Coefficients des paraboles | Valeurs théoriques | Valeurs expérimentales |
|---|---|---|
| $a_0$ | 20,784 | 23,529 |
| $a_1$ | —1,4696 | —1,7416 |
| $a_2$ | 0,031672 | 0,038329 |

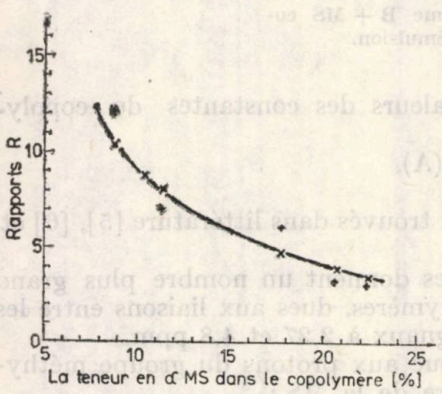



Fig. 3. — Variation des rapports $R$ avec la teneur en MS dans le copolymère.

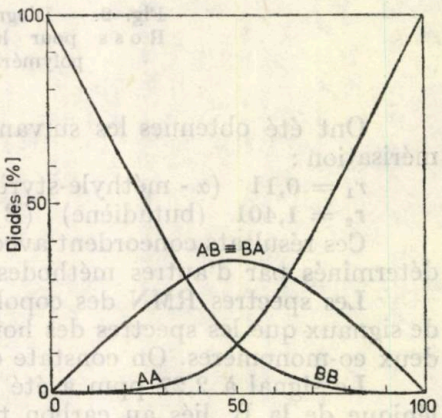



Fig. 4. — Distribution des diades dans les copolymères B + MS, en fonction de leurs compositions.

On constate une grande dispersion des résultats experimentaux ; toutefois, en les interprétant par la méthode de G a u s s, d'après une courbe de deuxième degré, on obtient une parabole dont les coefficients concordent d'une manière satisfaisante aux coefficients de la parabole théorique représentée dans la fig. 3. Les coefficients de ces paraboles sont présentés dans le tableau 4.

Le signal à 0,87 ppm devient significatif pour des teneurs hautes en MS dans le copolymère et croît avec la concentration de ce monomère. Il peut être attribué seulement aux groupes méthyle du MS, groupes qui sont écranées plus fort que les unités de MS isolées de la chaine. Ce signal est donc attribué aux groupes méthyle du MS encadré dans des diades du type A—A.

La distribution des diades en fonction de la teneur en MS dans le copolymère est représentée dans la fig. 4. Le calcul a été effectué pour tout le domaine de compositions des copolymères.

On observe qu' à une teneur en MS moins de 40%, la proportion des diades A—A est inférieure à la sensibilité de l'appareil.

Les diagrammes montrent que la structure des copolymères est fonction de leur composition. Jusqu' à 36% MS dans le copolymère (60% MS dans le mélange réactionnel) on trouve principalement des diades de B. Entre 36 ... 64% MS dans le copolymère (60 ... 90% MS dans le mélange réactionnel) le copolymère est prédominant alternant, tandis qu'aux teneurs plus élevées en MS le copolymère contient des diades de MS.

## 4. Conclusions

1. À l'aide de la spectroscopie RMN et de la méthode Finemann-Ross on a déterminé les constantes de copolymérisation du système butadiène + α - méthyle-styrène (copolymérisation en émulsion aqueuse).

2. Les spectres RMN ont mis en évidence un signal nouveau, à 0,87 ppm, signal qui a été attribué aux groupes méthyle des diades de l' α-méthyle-styrène.

3. On a confirmé l'attribution du signal à 2,27 ppm au groupes méthylène de la butadiène liées au carbon $C_3$ de l' α-méthyle-styrène.

4. On a calculé la distribution statistique des diades dans le copolymère butadiène + α-méthyle-styrène.

5. Les calculs et les spectres RMN ont montré que pour des teneurs de moins de 40% d' α-méthyle-styrène dans le copolymère, les unités d' α-méthyle-styrène sont isolées dans la chaine.

Les auteurs remercient Mlle Ing. A. Natansohn pour son aide.

*Reçue le 23 décembre 1976*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire de Chimie organique et macromoléculaire*

## BIBLIOGRPHIE

1. Natansohn A., Bărboiu V., Mater. Plast., 10, *12*, 636 (1973).
2. Elgert K.F., Seiler E., Puschendorf G., Cantow J.H., Makromol. Chem., 165, 245, 261 (1973).
3. Simionescu Cr., Vasiliu-Oprea C., *Tratat de chimie a compuşilor macromoleculari.* Vol. I, E. D. P., Buc., 1973, 517.
4. Harwood J.W.L., Williams H.L., J. Phys. Chem, 57, 346 (1953).
5. Хам Е, *Сополимеризация*, (traduit de l'anglais). Изд. Химия, М., 1971, 502.

# CONTRIBUŢII LA STUDIUL STRUCTURII COPOLIMERILOR BUTADIENĂ + α-METIL-STIREN

(Rezumat)

Utilizînd spectroscopia de RMN şi metoda Finemmann-Ross s-au determinat constantele de copolimerizare în emulsie a sistemului butadienă + α-metil-stiren, pe baza cărora s-a calculat distribuţia statistică a diadelor în copolimeri.

Studiul spectrelor a pus în evidenţă un semnal nou, la 0,87 ppm, care a fost atribuit grupelor metil din diadele de α-metil-stiren din copolimer. Formarea diadelor de α-metil-stiren este posibilă numai cînd proporţia acestuia în amestecul de comonomeri este mai mare de 40%.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 1—2, 1979
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. K. 678.76

# MECHANO-CHEMISCHE REAKTIONEN VON POLYVINYLCHLORID

## III. ABÄNDERUNG DER MIKROSTRUKTUR (KORNZUSAMMENSETZUNG) VON POLYVINYLCHLORID IN SUSPENSION DURCH MECHANO-CHEMISCHEN ABBAU IM HETEROGENEN SYSTEM

VON

CLEOPATRA VASILIU-OPREA und CLAUDIA NEGULIANU

### 1. Betrachtungen bezüglich des molekularen Mechanismuses bei der Bildung neuer Abbauflächen durch mechanische Beanspruchung

Die Entdeckung des molekularen Mechanismuses der Entstehung von inframolekularen Rissen, die ihrerseits zur Bildung neuer Abbauflächen beitragen, bildete das Hauptproblem beim Studium des Bruches (des Reissens) der Polymere.

Seine Aufklärung entspringt erstens der Notwendigkeit den Mechanismus der Stetigkeitsunterbrechung in der Struktur der festen Stoffe zu klären, uzw. die Bestimmung der Abbaustelle: an der chemischen Bindung oder intramolekulär. Zweitens ist es nötig den Übergang angefangen von der Lösung der individuellen Bindung bis zum Erhalt von verhältnißmässig grossen Bruchflächen aufzuklären.

Für die Hervorhebung der Zusammenhänge die sich an der Bildung der Riß-Keime (die entstehenden Haarrisse) beteiligen, verwendete man mehrere Methoden:

1° Es wurde die Ballungskinetik von inframikroskopischen Rissen bei verschiedenen Spannungen ($\sigma$) und Temperaturen untersucht. So bestimmte man die Geschwindigkeit der Rißballung am Anfangssegment der kinetischen Kurve, u. zw.:

$$\dot{N}_{fis.} = \frac{d\dot{N}_{fis.}}{dt} = \frac{q}{\tau_0} N_{fis.} e^{(U_0 - e^{\gamma\sigma})/KT}, \quad (1)$$

(Abb. 1, punktierte Linie), und stellte fest, daß die Funktion $\dot{N}_{fis.}(\sigma, T)$ einen thermofluktuationalen Charakter hat [1].

Wenn man in Betracht zieht, daß $\dot{N}_{fis.}$, die Anzahl der interkristallinen amorphen Bereiche pro Polymervolumeinheit darstellt (man nimmt an daß die Risse vorwiegend an der Verbundstelle der beiden Typen der Strukturelemente auftreten), und $q$ — ein Koeffizient der Grössenordnung $10^{-3} \ldots 10^{-2}$; $\tau_0 = 10^{-13}$ s; $\delta$ — ein Koeffizient, der von der Materialstruktur abhängt; $\sigma$ — die Verformungsspannung; $KT$ — ein thermofluktuationaler Faktor sind, dann ergibt sich daß $U_0'$ — die energetische Abbauschranke, mit der Rißenergie der chemischen Bindung—C—C—(45 Kcal/mol) übereinstimmt. Dieses Ergebniß zeigt daß die Bildung der inframikroskopischen Risse mit dem Bruch der Makromoleküle zusammenhängt.

2° Bei Belastungs- und Entlastungsversuchen (Abb. 2), wurde festgestellt, daß nach Entlasten, wenn das Material schrumpft, kann man die erstgebildeten Risse beim Belasten nicht mehr verfolgen. Dagegen, beim Wiederbelasten mit gleicher Kraft, nach einer Ruheperiode, wiedererscheinen die Risse bedeutend früher. Die Rißgeschwindigkeit bei der zweiten Belastung ist einige zehnmal höher als bei der ersten Belastung. Dieses beweist die Ireversibilität des Auftretens der submikroskopischen Unterbrechungen in der Kontinuität des Polymers und stimmt gut mit der Schlußfolgerung überein, daß „die entstehenden Hanrisse" durch Bruch der Makromoleküle auftreten [2].

3°. Man verglich die Daten bezüglich der Anzahl der submikroskopischen Risse und der Molekularrisse [4], [5], und konnte die Abmessungen und Ballungsausmaß der submikroskopischen Risse festlegen. Letzteres verglich man mit der Anzahl freier, durch die ESR-Methode registrierten Radikale (Tabelle 1), sowie mit der Anzahl der stabilen funktionellen Gruppen, die an der mit IR-Spektroskopie ermittelten Rißstelle auftreten (Abb. 3) [3]. Auf Grund der Analyse und Korrelation der Versuchsdaten folgte, daß die Anzahl der freien Radikale mit der der submikroskopischen Risse vergleichbar ist, wogegen die der stabilen funktionellen Gruppen **10 ... 1 000 mal kleiner ist [4].**

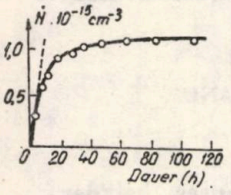



Abb. 1

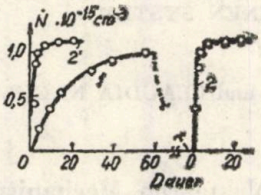



Abb. 2

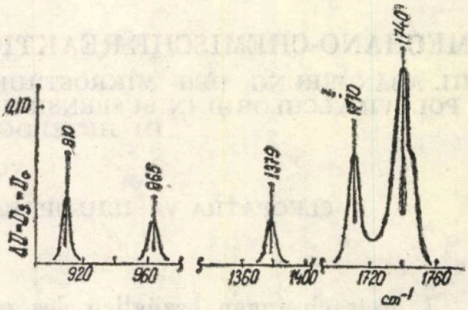



Abb. 3

Auf Grund zahlreicher Literaturhinweise, die mit Gewißheit für die Auslösung des Rißvorganges durch Spalten der molekularen Ketten sprechen, wurde der Molekularkettenmechanismus der Rißbildung formuliert, auf Grund desen die Aufspaltung einer kleinen Anzahl von Makromolekülen aus dem zwischenkristallinen Bereich eine Kettenreaktion der Molekülreste unter aktiver Einwirkung freier Makroradikalen, hervorruft, welche die benachbarten Ketten angreifen [4].

Andererseits, durch Bruch der überbeanspruchten Makromoleküle, verliert sich die mechaniche unverbrauchte Energie, und die beim Bruch freigesetzte, durch Wärmebildung. Die beim Bruch der gezogenen Makromoleküle freigesetzte Wärme, wurde experimentell durch Kalorimetrie bestimmt. Man konnte feststellen, daß in den lokalen Überhitzungspunkten, der geringen Wärmeleitfähigkeit des Polymers wegen, Temperaturspitzen von zehn bis hunderten von Graden auftreten, welche so den Abbau der chemischen Bindungen beschleunigen [5].

Der chemische und kalorische Faktor sichert den Bruch der mechanisch gezogenen Bindungen und das Auftreten der submikroskopischen Risse. Bei der Bildung eines Mikrorisses entspricht der Hauptzeitaufwand dem Abwarten der thermofluktuationellen Spaltung der ersten Moleküle. Deswegen erscheinen die Risse „plötzlich" mit messbaren Abmessungen, wobei die kinetischen Akkumulationskurven der submikroskopischen Risse keine Induktionszeit aufweisen (Abb. 1).

Man kann also als bewiesen hinnehmen, daß die makroskopische Zerstörung des Polymers von einem aktiven Bildungskeim — den submikroskopischen Riß — verursacht ist. Gleichfalls konnte man experimentell beweisen, daß gleichzeitig mit dem Auftreten im Polymer der Mikrorisse, also äquivalent mit dem sprunghaften Anwachsen der strukturellen Inhomogenität des Materials, beschläunigen sich die lokalen Verformungen (Abb. 4) [7]. Man kann feststellen, daß in der äquatorialen Zone des Mikrorisses, Beanspruchungsspitzen auftreten, die den Spannungsmittelwert mehr als zehnfach überschreiten [7]. Die Bedeutung dieser Erscheinung tritt klar zutage, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Geschwindigkeit exponentiell von der Spannung abhängt. So stellen also die auftretenden Mikrorisse dynamisch aktive Formationen des Bruchgeschehens dar. Allgemein akzeptiert man, ausgehend von diesen aktiven Keimen, zwei Bruchentwicklungswege : a) individuelles Anwachsen der Mikrorisse, die schliesslich in Makrorisse übergehen und b) Bruchauslösung durch Vereinigung der Mikrorisse.

Des stark heterogenen Charakters wegen der amorph-kristallinen Struktur (Vorhandensein zahlreicher Verbindungsstellen der Bereiche mit verschiedenen Verbindungsgraden, der Grenzbruchfragmente, der Übergangsbereiche) scheint der zweite Weg' der Bruchauslösung wahrscheinlicher : Auftreten einer hohen Anzahl von Mikrorissen, die vereinigt zu einem grossen Riß führen, welcher seinerseits andere Risse in seinem Umreich erzeugt, und sich durch die Vereinigung der Mikrorisse so fortplanzt.

Schlußfolgend kann man sagen, daß die Rißbildung von der Zerstörung der Kontinuität in der Struktur des festen Materials durch Unterbrechungen bei atom—molekulärem Niveau, gefolgt durch eine Reorganisierung der restlichen Niveaus, verursacht wird. Die Gesamtheit der Akte eines solchen Vorganges ist im Begriff des Reissens oder Bruches der Polymere enthalten, welche auf Grund einer synthetischen von E. H. A n d r e w s formulierten Definition, gerade die Bildung neuer Abbauflächen unter äusserer Krafteinwirkunhg darstellt [8].

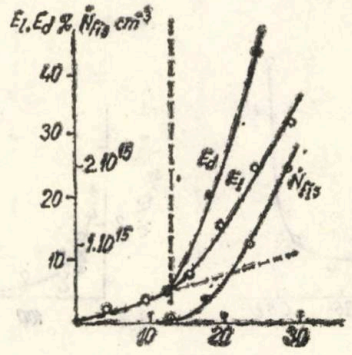



Abb. 4

Durch systematische Versuche bezüglich des Wachstums der Hauptrisse im Polymer, konnte man beweisen, daß die Geschwindigkeit dieses Vorganges ($v$), von der Versuchsdurchführungstemperatur ($T$) und von der aufgebrachten Spannung ($\sigma$), durch die Gleichung [9]...[12]

$$v = C \exp \frac{U_0 - \alpha\gamma}{RT}, \tag{2}$$

beschrieben wird, wobei: $U_0$ — die Aktivierungsenergie des Anwachsens des grössten Hauptrisses, $\alpha$ — ein Parameter der von der Spannungsspitze am Rissende, $R$ — die universelle Gaskonstante und $C \approx 10^{10}$ cm. $s^{-1}$, eine Konstante darstellen.

Gemäß der Literaturangaben stimmt $U_0$ mit der Aktivierungsenergie des Bruches der chemischen Bindungen im beanspruchten Polymer überein, wodurch der thermofluktuationelle Charakter des Anwachsens des Hauptrisses folgt [14].

Durch spektroskopische Untersuchungen konnte man unmittelbar den Bruch der chemischen Bindungen am Rißende des Hauptrisses feststellen [12]. Die erhaltenen Resultate ermöglichten die Aufklärung der Rolle der lokalen Spannungsspitzen bei dem Bruch der interatomaren Bindungen. Experimentell konnte man feststellen, daß die Rißfortschreitungsgeschwindigkeit zeitlich praktisch konstant und $2 \cdot 10^{-5}$ cm/s ist. Die Registrierung des IR-Absorbtionsspektrums im stationären Abschnitt der Kurve, ermöglicht die Berechnung der Bruchkonzentration der makromolekulären Ketten bei verschiedenen Abständen vom Rißende (Abb. 5). Ebenfalls konnte man die maximalen Spannungen, die sich an den chemischen Bindungen entwickeln, berechnen (Abb. 6).

Die experimentelle Messung der lokalen Spannungsspitzen zeigt, daß diese die aufgebrachte Belastung überschreiten, und daß sie vom Rißende an abnehmen (Abb. 7). Eine andere wichtige Feststellung ist jene, daß die Spannungsverteilung auf die chemischen Bindungen ungleichförmig ist. Die Mehrzahl der Bindungen werden aber gleichförmig belastet und nur bei einer kleinen Anzahl bilden sich Spannungsspitzen bis zu über 1 000 daN/mm² aus. Diese überbeanspruchten Bindungen reissen, sodaß am Ende des Bruchsegmentes neue funktionelle Gruppen auftreten (Abb. 8). Die Anzahl der gebrochenen Bindungen wächst, je kleiner der Abstand zum Rißende ist (Abb. 8 *b*). Die Konzentration in funktionellen Endgruppen ermittelt an den Rißufer der Hauptrisses, erreicht ungefähr den Wert $0{,}5 \cdot 10^{22}$ $cm^{-3}$, der selben Grössenordnung der Bindungsanzahl in einem $cm^3$. So besteht also die Oberfläche (Rißufer) des Hauptrisses praktisch vollständig aus Kettenenden.

Daraus ergibt sich, daß sowohl die Bildung der Haarrisse, sowie die der Hauptrisse Prozesse gekennzeichnet durch gleiche Aktivierungsenergie darstellen, und die auf Grund des gleichen Mechanismumses der hauptsächlich auf den thermofluktuationellen Bruch der chemischen Bindungen, aktiviert durch die Spannungsverteilung im beanspruchten Körper verlaufen.

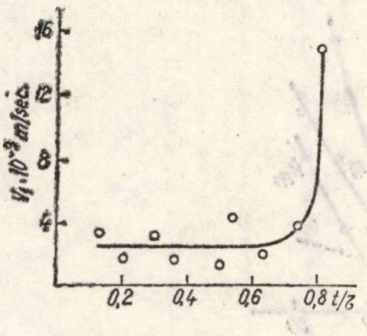



Abb. 5

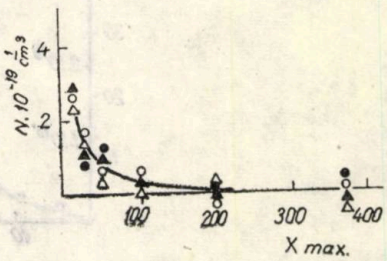



Abb. 6

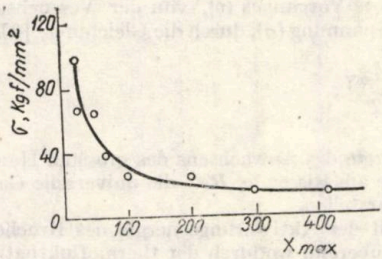



Abb. 7

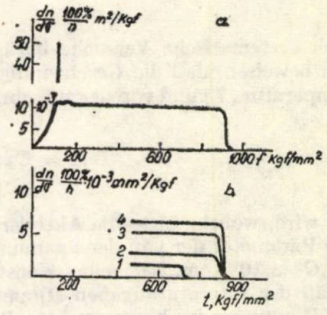



Abb. 8

## 2. Veränderung der Feinstruktur (Kornzusammensetzung) von Polyvinylchlorid in Suspension durch mechanischen Abbau im heterogenen System

### 2.1 Untersuchungsvoraussetzungen

Zeits der Verarbeitung oder Verwendung eines Polymers, konzentriert sich die von diesem zurückgehaltene Energie auf verschiedene Defekte oder Unregelmässigkeiten, die sich statistisch auf alle Zonen : molekulär, übermolekulär und kompositionell verteilen, was zum Auslösen von mechanischen Krackvorgängen und Brüchen führt, welche die Lebensdauer des Materials beeinträchtigen und seine Widerstandsfähigkeit bestimmen. Daraus folgt, daß die Verbesserung der strukturellen Unregelmässikgeiten oder Zusammensetzung einen der grundlegenden Wege zur Erhöhung der Materialwiderstandsfähigkeit darstellt.

Ausgehend von dieser Idee und von der Tatsache daß das Polyvinylchlorid in Suspension eine Substanz darstellt, deren Kornabmessungen in bestimmter Grössenordnung schwankt, verfolgten wir die Anwendung milder mechanicher Abbauprozesse, wie Schwingmahlen und Ultraschallbehandlung im Sinne der Veränderung der Materialoberfläche und der Verkleinerung der Kornverteilung und der Korrelation der so erhaltenen Resultate mit molekulären Erscheinungen und einigen Nutzeigenschaften des Polymers.

Wässrige Polyvinylchloridsuspensionen wurden mechanisch ultraschallbehandelt und methanolische schwinggemahlen.

Die Kornzusammensetzung des Ausgangspolymers und der mechanisch verarbeiteten Produkte wurde durch Aussieben festgelegt und anschlissend mit den Resultaten der Untersuchung mittels Lanameter und optischer Mikroskopie in polarisiertem Licht verglichen. Als Kriterium der Veränderungen auf molekularer Ebene, wurde die Molekulargewichtänderung sowie die Änderung der funktionellen Endgruppen, viskosimetrisch, IR-spektroskopisch und auf Grund von Thermodifferentialanalyse bestimmt, herangezogen.

Der Einfluß und die Bedeutung der Kornzusammensetzung und deren Veränderung durch mechanischen Abbau wurde auf Grund der Rißfestigkeit und Quellvorganges gezeigt.

### 2.2 Veränderungen der Eigenschaften des Polyvinylchlorids in Suspension durch mechanischen Abbau durch Ultraschallbehandlung

#### a) *Apparatur und Arbeitstechnik*

Die wässrigen Polymersuspensionen wurden mit Hilfe eines Generators (Typ G 40/701 P, Herstellerwerk Elektrotechnische Fabrik, Frankfurt/Main Süd), der mit Thermostat und Rührwerk ausgerüstet ist, ultraschallbehandelt.

Das zu bearbeitende Pulver wurde in den Generatortank gleichzeitig mit der wässrigen Phase gefüllt, wobei das Verhältniss Polymer/Wasser (1/30 Gewichteinheiten) konstant gehalten wurde.

Der Ultraschallbehandlungstank prismatischer Form aus Edelstahl, mit einer Fassungsvermögen von 45 l, wird Ultraschallschwingungen mit einer Frequenz von 40 KHz, die von 12 keramischen piezoelektrischen Kristallen erzeugt werden, ausgesetzt. Der Prozeß erfolgte unter thermostatischer Temperaturreglung in einem Bereich von $+ 20 \pm 2°C$. Um Polymerablagerungen am Tankboden zu vermeiden, der verschiedenen Dichte zwischen Polyvinylchlorid und Wasser wegen, wurde die Reaktionsmasse andauernd mit Preß umgesetzt. Zeits der ganzen Behandlungsdauer blieb der Tank offen.

Zwecks Erhalt der Grenzwerte des Dispersions- und Abbaugrades, wurde die Behandlungsdauer auf 120 Studen verlängert. Nach jeder Ultraschallbehandlung wurde das Wasser durch Filtrieren abgeschieden, das Polymer mit einer leichtflüchtigen Flüssigkeit gewaschen, und bis zur Gewichtskonstanz bei 60°C vakuumgetrocknet. Anschliessend erfolgte die Analyse.

Bei Ultraschallbehandlung von PVC-S im Beisein einer tensio-aktiven Substanz von 0,1% der Reaktionsmasse, wurde diese bei Versuchsbeginn

beigegeben und die restlichen Behandlungsbedingungen, sowie obengenannt, konstantgehalten.

Die Kornzusammensetzung wurde durch Schwingsieben, sowie beim Ausgangspolymer, festgestellt. Zur Charakterisierung der verschiedenen Korngrössen, bezüglich der Korngrössenverteilung, Dichte, spezifische Oberfläche, Quellgrad, Sorbtionsfähigkeit des Weichmachers usw., wurde die in [16] beschriebene Arbeitstechnik angewandt.

### $a_1$) *Einfluss der Behandlungsdauer*

Die Kornverteilung von Polyvinylchlorid wurde systematisch für Behandlungsdauer von 1 ... 120 Stunden untersucht, wobei die erhaltenen Resultate in Abb. 9 aufgetragen sind. Die hieraufgezeichneten Kurven ermöglichen folgende Schlüsse : die optimale Behandlungsdauer, welche die Mindeststreuung der Kornabmessunge sicherstellt, ist ein Zwischenwert des untersuchten Behandlungdsauerintervall u.z. 60 Stunden (Kurve *4*). Über diesen Grenzwert hinaus, zwischen 90 und 120 Stunden, erhält man wieder einen Streuungszuwachs der Kornabmessungen und ein Verschieben des erhaltenen Maximalwertes (Kurven 5 und *6*). So führen langanhaltende Ultraschallbehandlungszeiten, die 60 Studen überschreiten, wieder zu Kornanballungen, wobei grössere Körner entstehen (bis zu $\varnothing = 80$ μm) und zur Vergrösserung des Streuungsbereiches der Kornabmessungen. Jedesmal ist die maximale Streuung beim Ausgangspolymer zu verzeichnen (Kurve *1*).

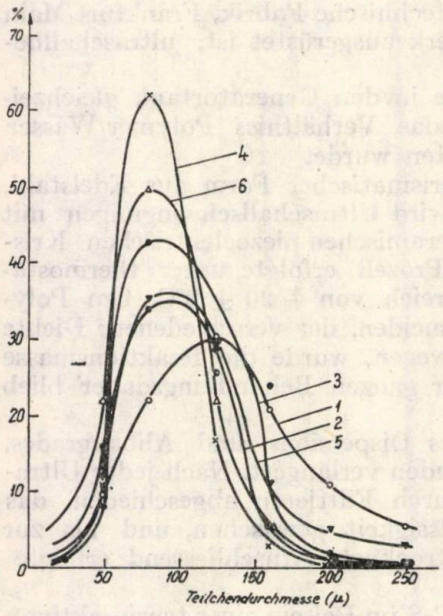



Abb. 9

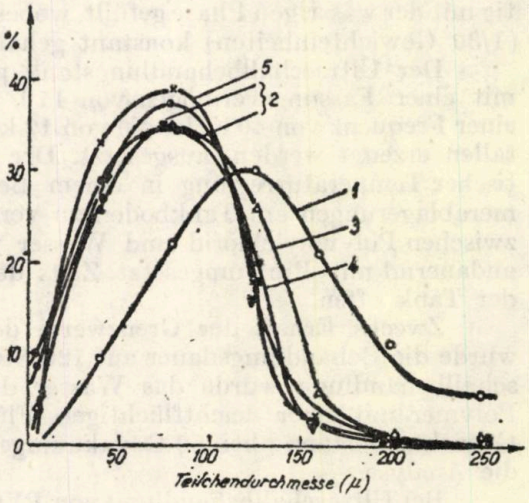



Abb. 10

$a_2$) *Einfluss der tensioaktiven Substanz*

Ausgehend von der Idee, das das Verwenden einer tensio-aktiven Substanz die Kornanballungen herabsetzen oder vorbeugen könnte, durch stetige Ablagerung an neu gebildeten Oberflächen, wurde eine diesbezügliche Versuchsreihe gefahren.

In einer obengenannten ähnlichen Weise, wurde die Dispersion von Polyvinylchloridproben in wässriger Lösung, unter Ultraschallbehandlung durchgeführt, im Beisein von 0,1% Natriummersolat. Man kann in diesem Fall eine Streuungsverkleinerung der Kornabmessungen feststellen, wobei aber die Hauptfraktion quantitativ wieder bei $\varnothing = 80$ μm zu finden ist (Abb. 10).

Die aufgezeichneten Kurven zeigen eine geringere Wirksamkeit der Ultraschallbehandlung in diesen Bedingungen. Das erreichte Maximum, welches die Anhäufung der Fraktion mit $\varnothing = 80$ μm kennzeichnet, hat den Grösstwert des mechanicshen Abbaus (Kurve 5) für die Höchstbehandlungsdauer, wonach die restlichen Kurven : für 90 Stunden (Kurve *4*), 60 Stunden (Kurve *3*) folgen ; Behandlungsdauern von 20 ... 40 Stunden ergaben gleiche Resultate (die Kurven *2* und *3* überlagern sich).

Das beigemengte Natriummersolat bedingt wahrscheinlich die teilweise Zerstörung der perizellulären Membran, die durch Auflösung im wässrigen Millieu die Viskosität erhöht, wobei die Intensität der Ultraschallkavitation veringert wird, was sowohl den mechanischen Abbau und seinen unmittalberen Effekt — die Dispergierung — einschränkt.

$a_3$) *Einfluss der Homogenität des Materials*

Um das Verhalten von granulometrisch homogenen Proben zu verfolgen, wurde der Ultraschallbehandlung Fraktionen von $\varnothing = 80$ μm und $\varnothing = 40$ μm unterworfen, die durch Aussieben aus dem Ausgangsmaterial erhalten wurden. Die erste wurde zeits 20 ... 120 Stunden ultraschallbehandelt (Kurven *2* ... *4*, Abb. 11), die zweite nur 120 Stunden (Kurve *5*). Die Resultate wurden mit denen verglichen, die für das unsortierte Polymer für eine Behandlungsdauer von 120 Stunden erhalten wurden (Kurve *1*) — Behandlungsdauer wofür die Intensität des mechanischen Abbaus maximal ist, sowie wir weiter sehen werden, bezüglich der Daten, die sich auf das Verändern des Molekulargewichtes beziehen.

Aus diesem Schaubild folgt erstens, daß für die verwendete Behandlungsdauer die Fraktion $\varnothing = 80$ μm quantitativ vorherrschend ist, in allem Fällen, ausgenommen der homogenen Fraktion mit $\varnothing = 40$ μm. Anderseits konzentriert sich die gröbere homogene Fraktion von den beiden gewählten in Teilchen von $\varnothing = 80$μm, bei der Mindestbehandlungsdauer von 20 Stunden (Abb. 11 — Kurve *2* gegenüber Kurve *1*). Später aber, bei der Verlängerung der Behandlungsdauer auf 90 Stunden und auf 120 Stunden erfolgt eine Verkleinerung des Dispersioneffektes (Kurven *3*, *4* gegenüber Kurve *2*), Schlußfolgerung die übrigens auch aus der Analyse der vorhergehenden Daten hervorgeht (Abb. 9).

Die feinere homogene Fraktion von $\varnothing = 40$ μm, bei einer Behandlungsdauer von 120 Stunden, ist ebenfalls einem stufenweisem Ballungsprozeß unterworfen, sodaß das erhaltene Maximum eine Höchstkonzen-

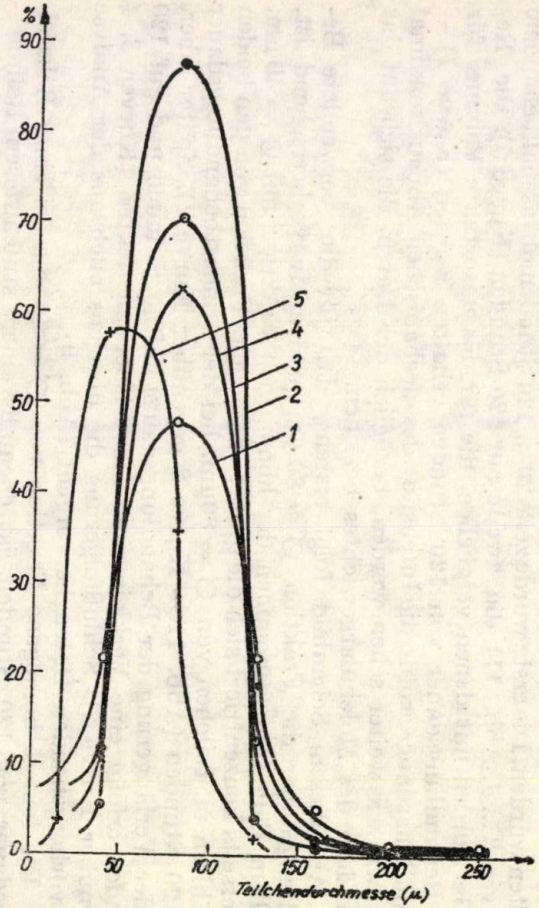

%
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
50
100
150
200
250
Teilchendurchmesse (μ)
5
4
3
2
1

Abb. 11

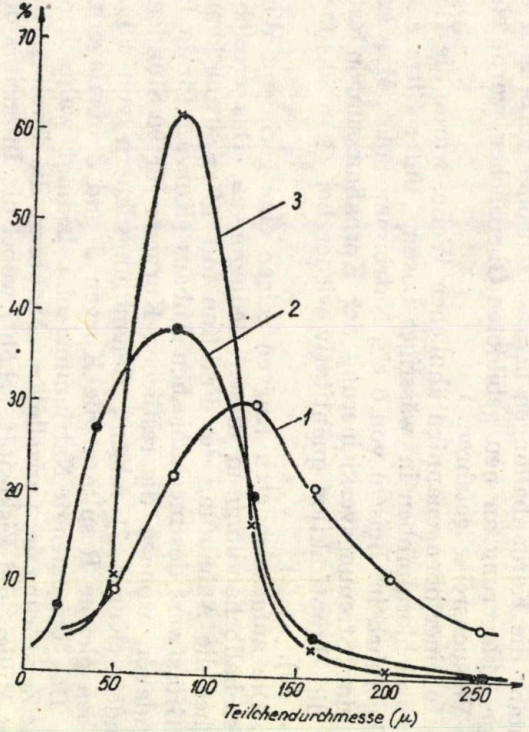

%
70
60
50
40
30
20
10
0
50
100
150
200
250
Teilchendurchmesse (μ)
3
2
1

Abb. 12

tration von Teilchen mit $\varnothing = 50$ µm aufweist (Abb. 1, Kurve *5*). Abb. 12 veranschaulicht die Kornverteilung des Ausgangspolymers (Kurve *1*), mit sehr grosser Streuung, die vorwiegend Körner mit $\varnothing = 125$ µm aufweisst, vergleichsweise mit der für eine Ultraschallbehandlungsdauer von 60 Stunden, im Beisein und Abwesenheit von Natriummersolat (Kurven *2*, *3*). Einerseits, kann durch diese Resultate bewiesen werden, daß das wässrige Medium ohne tensio-aktiven Stoff vorteilhafter für die Dispersion ist, daß die Behandlungsdauer von 60 Stunden eine wirksame Vereinheitlichung des Materials sichert, wobei sich die Kornzusammensetzung von $\varnothing =$ $= 50 \ldots 250$ µm (Kurve *1*) auf $\varnothing = 50 \ldots 150$ µm verkleinert (Kurve *3*), wobei hier der Hauptanteil der Körnergrösse von $\varnothing = 80$ µm entspricht.

b) *Veränderung der Eigenschaften von PVC-S durch Schwingmahlen*

Die Apparatur und die Arbeitstechnik sind in [16] beschrie ben worden

$b_1$) *Einfluss der Behandlungsdauer*

Die Schwingmahlung erfolgte an methanolischer Polymersuspension und die Resultate wurden mit denen, die bei trockener Mahlung des Polymers erhalten worden sind, verglichen. Das Füllungsverhältniß wurde bei 1% gehalten, das Verhältniß Polymer/Methanol=1/2. Die Versuche wurden bei Temperaturen von $+ 20° \pm 3°C$ ausgeführt.

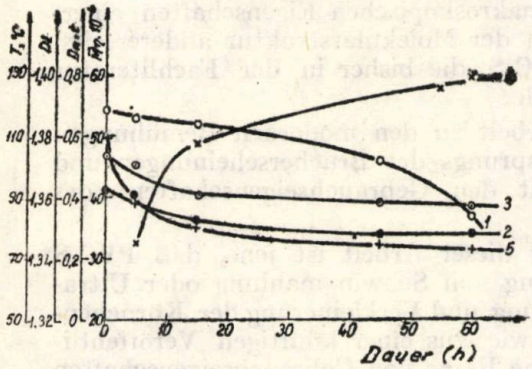



Abb. 13

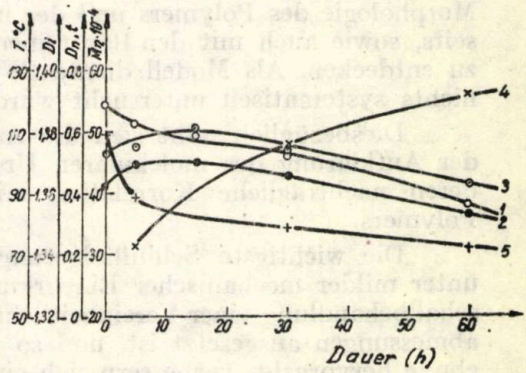



Abb. 14

In einer Reihe von Fällen wurde der mechanische Abbauprozeß durch Temperaturerniedrigung in der Reaktionsmasse vergrössert, um klarer die Veränderungen auf molekulärer Ebene hervorzuheben. In diesem Zweck wurden die methanolischen Suspensionen bei — 196°C eingefroren und ohne nachträgliche Kühlung gemahlen. Unter diesen Umständen ergab sich eine Temperaturveränderungszeite der Mahldauer von cca. 2°C/Min. Die Resultate sind in den Abb. 13 und 14 wiedergegeben.

$b_2$) *Einfluss des Füllungeverhältnisses*

Um den Einfluß dieses Faktors auf den mechanischen Abbau des Polymers durch Schwingmahlung zu veranschaulichen, wurden zwei Mahl-

reihen bei Füllverhältnissen von $\eta = 1\%$ und $\eta = 2\%$ durchgeführt. Das Polymer wurde bei $+ 20° \pm 3°C$, in Form von methanolischer Suspension verarbeitet.

Die Veränderung des Molekulargewichtes, aufgezeichnet unter diesen Bedingungen ist in Abb. 15 wiedergegeben und zeigt daß die Wirksamkeit des Abbaus Maximalwerte für Mindestwerte von $\eta$ einnimmt.

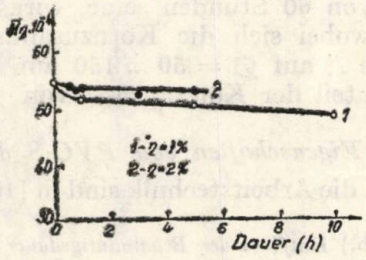



Abb. 15

### 3. Disskussion der Ergebnisse

Der Leitgedanke dieser Arbeit war es die Abhängigkeit zwischen der Morphologie des Polymers und der makroskopischen Eigenschaften einerseits, sowie auch mit den Bausteinen der Molekularstruktur andererseits, zu entdecken. Als Modell diente PVC-S, die bisher in der Fachliteratur nichts systematisch untersucht wurde.

Diesbezüglich reiht sich die Arbeit zu den modernen Bemühungen der Aufklärung des molekularen Ursprungs der Brucherscheinungen und deren nachträgliche Korrelation mit den Gebrauchseigenschaften des Polymers.

Die wichtigste Schlußfolgerung dieser Arbeit ist jene, daß PVC-S unter milder mechanischer Einwirkung von Schwingmahlung oder Ultraschallbehandlung einer Vereinheitlichung und Verkleinerung der Körnchenabmessungen ausgesetzt ist, und so wie aus einer künftigen Veröffentlichung hervorgeht, verbessern sich eine Reihe von Gebrauchseigenschaften wie : Geschwindigkeit der Weichmachersorbtion, Quellgrad und Festigkeit.

### 4. Schlussfolgerungen

1. Das durch die Technologie der Suspensionpolymerisation synthetisierte PVC fällt granulometrisch uneiheitlich an.

2. Die Uneinheitlichkeit der Körnchenverteilung bedingt die Uneinheitlichkeit der Haupteigenschaften des Polymers.

3. Die feinste Körnchenfraktion bedingt bessere Eigenschaften.

4. Der milde mechanische Abbau durch Schwingmahlen und Ultraschallbehandlung kann ein Weg für die Vereinheitlichung und Teilchenverkleinerung des Polymers darstellen.

5. Die granulometrische Veränderung ist an die Bildung neuer Oberflächen auf Grund des Mechanismuses des Auftretens, Wachsens und Fortschreitens der Risse gebunden, auf Grund des Molekularaktes des Kettenbruches unter Einfluß mechanischer Energie.

*Eingegangen am 21. November 1978*

*Technische Hochschule, Jassy,*
*Lehrstuhl für organische und makromolekulare Chemie*

## LITERATURVERZEICHNIS

1. Гезалов М. А., Куксенко В. С., Физ. тверд. тела, **14**, 4 131 (1972).
2. Куксенко В. С., Слутскер А. И., Мех. полимеров, *1*, 3 (1968).
3. Zurkov S. N., Korsykov B., J. Polym. Sci., **12**, 385 (1974).
4. Журков С. Н., Закревский В. А., Физ. тверд. тела, **13**, 2 004 (1971).
5. Годовский И. К., Папков В. С., Слутскер А. Н., Томашевский Е. Е., Слонимский Г. Л., Физ. тверд. тела, **13**, 2 289 (1971).
6. Гезалов М. А., Куксенко В. С., Слутскер А. Н., Мех. полимеров, *1*, 51 (1972).
7. Боржил Л. С., Аинбиндер С. А., Ветехтин В. Н., Слутскер А. И., Мех. полимеров, *5*, 917 (1971).
8. Andrews E. H., *Frakture in Polymers.* Oliver a. Boyd, Edinborough and London, **1968.**
9. Журков С. Н., Томашевский Е. Е., ЖТФ, **27**, 1 248 (1957).
10. Лексовский А. М., Регел В. Р., Физ. тверд. тела, **12**, 11 (1970).
11. Регел В. Р., Лексовский А. М., Физ. тверд. тела, **12**, 253 (1970).
12. Корснлов В. И., Веттегрен В. Н., Мех. полимеров, *4*, 621 **(1964).**
13. Toggenburger R.. Newman S., J. Polym. Sci., $B_2$, *7* (1964).
14. Лексовский А. М., Автореферат КТН Дисс., Ленинград, 1969.
15. Sawakima T., Himada S., Kashiwabara H., Polymer J., **5 (2), 135 (1973).**
16. Simionescu Cr., Vasiliu-Oprea Cl., Negulianu Cl., Popa M., Plaste und Kautschuk, **10, 689 (1977)**

## REACŢII MECANO-CHIMICE ALE POLICLORURII DE VINIL

### III. Modificarea structurii fine (compoziţiei granulare) a policlorurii de vinil — suspensie prin mecanodegradare în sistem heterogen

(Rezumat)

Cercetările ce constituie obiectul lucrării de faţă au fost iniţiate, pe de o parte, din dorinţa de a dovedi mecanismul molecular al fracturării, deci al formării de noi suprafeţe pe un model de morfologie nestudiată sistematic în literatură (granule obţinute prin polimerizare în suspensie), iar pe de altă parte în scopul găsirii unor condiţii adecvate de transformare a structurii fine a polimerului pentru ameliorarea unor proprietăţi ale sale ce depind de caracteristicile de suprafaţă.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

# RECENZII

## BOOK REVIEWS РЕЦЕНЗИИ

GUTCHO S. J. (Editor), *Immobilized Enzymes. Preparation and Engineering Techniques*. Park Ridge, Noyes Date Corporation, 1976, VIII + 198 pp.

The 39 th volume of Chemical Technology Reviews of NDC is devoted to the important field of enzyme engineering, namely enzyme immobilization.

Enzyme immobilization is a rapidly advancing scientific and technical endeavour ; the industrialization of processes in which immobilized enzymes act as biologically catalysts is actually a common reality.

In these circumstances a U.S. Patents survey offers a good information tool for specialists involved in practical developments of new methods for enzymes immobilization or its specific applications in the production of different valuable chemicals.

I find that the choice of patents, 54 items for a ten years period (1964—1974) is a little scarcely fulfilled.

The most important techniques are ilustrated : covalent binding, crosslinking, ion exchange entrapment and microencapsulation. In many cases natural and synthetic polymers are utilised as carriers.

*A. Carpov*

MELTZER Y. L., *Water Soluble Resins and Polymers. Technology and Applications.* Park Ridge, Noyes Data Corporation, 1976, XII + 371 pp.

This is the second edition of *Water Soluble Polymers*, published by the same author in 1972 ; only the title has been changed to indicate relevance of the growing field of polyelectrolytes as well as the water soluble polymers.

The volume presents the published U.S. Patents from October 1966 to June 1975, covering the title topic (233 items).

It begins with an Introduction and a Marketing Survey, that is, in fact, a concise economic study of main types of water soluble polymers i.e. poly(vinyl alcohol), cellulose ethers, Na-carboxymethyl cellulose, acrylic and methacrylic acids polymers and natural gums (polysaccharides).

Besides the above mentioned polymers this valuable book deals with other polymers : poly(acrylamide), poly(oxyethylenes), poly(ethylenimine), poly(vinylpyrolidone) etc. Each chapter is concerned with processes and applications.

The book is an interesting guide in new U. S. Patent literature provid technical information useful for people interested in R and D activities.

Useful features of the book include a company index, inventor index and U. S. Patent number index.

A complete table of contents makes up for the lack of a subject index.

*A. Carpov*

RATEE I. D. and BRAUER M. M., *The Physical Chemistry of Dye Adsorption.* Academic Press, London, 1975, XIV + 323 pp.

A brief, but thorough and up to date coverage of physical chemistry of dye adsorbtion on different substrates is presented in this valuble book.

The volume starts with an Introduction, that is, in fact, a brief history of „the art of dyeing" and is divided into ten well balanced chapters: binding forces, adsorption of dyes and adsorption equilibria, kinetics of dyeing, dyes in solution, dyes adsorption by proteins, polymides and cellulosics, adsorption of non-ionic disperse dyes and fiber reactive dyes, diffusion in dyeing and, finally, relating theory and practice.

The volume should be on the shelf of both junior and senior scientist, both of them will benefit from the clear exposition and useful references and indexes.

*A. Carpov*

NIXON J. R., *Microencapsulation.* Marcel Dekker Inc., New-York, 1976, IX + 215 pp

This volume is an outgrowth of the second international Symposium on microencapsulation, held in 1974, at Chelsea College, University of London. The editor, Dr. J. R. Nixon, was also the chairman of that Symposium.

Dr. Nixon is an active scientist in microencapsulation, oriented toward pharmaceutical applications, and has other many interesting contributions in this field.

The seventeen papers included in this volume show the marked progress in our knowledge and especially in the practical applications of microencapsulation. These contribution were done by twenty-eight authors from eight different countries.

After a preface of the editor and an opening paper wich discusess the status of microencapsulation by coacervation, spray encapsulation and nanoencapsulations, the volume also includes contributions in each of the five areas, namely: a) pharmaceuticals, b) veterinary applications, c) clinical applications, d) characterization of microcapsules (surface study and diffusion through microcapsule walls), e) general reviews papers, mostly for commercial techniques. Discussions are presented only for eight papers.

The review *Prospective Uses of Microencapsulation in Veterinary and Zootechnical Practice* represents a topic which is potentialy of interest to the widest audience. However, its extremely short nature (3 pages) does limits its attractiveness.

Six papers, without literature citations (mainly the papers dealing with commercial techniques) have partially restricted the information value of these contributions.

The present volume will appeal to anyone who is interested in the fast growing field of microencapsulation and should be very useful to scientists and industrial specialists who are working in this area.

*A. Carpov*

F 1812/2
R

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

BUDAPESTI MŰSZAKI EGYETEM KÖNYVTÁR 1848
1980 OKT 23

Tomul XXV (XXIX)

Fasc. 3—4

SECȚIA II **CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ**

1979

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXV (XXIX)

Fasc. 3–4

## SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1979

**COLEGIUL DE REDACŢIE**

Prof. dr. doc. VAL. BLIDARU, prof. dr. doc. N. V. BOŢAN, prof. dr. ing. GH. CAŞLER,
prof. dr. ing. M. GAFIŢANU (preşedinte), prof. dr. P. MÂLCOMETE,
prof. dr. doc. D. MANGERON, prof. dr. ing. T. SILION,
acad. prof. dr. doc. CR. SIMIONESCU, prof. dr. ing. I. VLAD

**COMITETUL DE REDACŢIE AL SECŢIEI**

**II. CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ**

Prof. dr. ing. N. ASANDEI
Prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU
Prof. dr. doc. RADU TUDOSE

**REDACŢIA**

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
ECATERINA IRIMIEA (tehnoredactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXV (XXIX), Fasc. 3—4 1979

Secţia II

# CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

## SUMAR

Pag.

S. GAVRILIU şi N. CALU, Studiul oxidării în aer a sistemului carbură de wolfram—cobalt (franc., rez. rom.) . . . . . 9

O. VICOL, ŞT. REPEDE şi V. LASCĂR, Chelaţi micşti ai Pd (II) cu α-aminoacizi (engl., rez. rom.) . . . . . 17

AL. DUCA, FL. MATEI şi I. NIŢU, Electrod-membrană $H^+$, sensor în stare lichidă pentru titrarea potenţiometrică a unor acizi, baze şi săruri cu hidroliză bazică (rom., rez. engl.) . . . . . 23

AL. CECAL, Solvatarea selectivă a răşinilor schimbătoare de ioni de tipul $R_4Th$ şi $R_2UO_2$ în amestecuri de solvenţi (germ., rez. rom.) . . . . . 29

M. FURNICĂ, Metodă pentru determinarea ceriului (IV) (rom., rez. franc.) . 37

N. AELENEI, Viscozitatea soluţiilor binare cu dimetilsulfoxid (rom., rez. engl.) 41

I. HÎNCU, EL. ŞTEFANCU şi DR. ŞTEFANCU, Contribuţii la studiul fizico-chimic al transformărilor în fază solidă, sub influenţa temperaturii, ale unor amestecuri binare de sulfuri şi azotat de amoniu (I) (rom., rez. franc.) 47

R. Z. TUDOSE, L. POPOVICI şi M. COBZARIU, Comportarea reologică a suspensiilor (II) (franc., rez. rom.) . . . . . 51

C. LUCA, A. POPA şi F. VITAN, Determinarea parametrilor optimi pentru reacţia de polimerizare fotochimică a 2,3-dimetilbutadienei-1,3 în aducţia tioureei (II) (engl., rez. rom.) . . . . . 55

I. SIMINICEANU şi C. CALISTRU, Modelarea procesului de sinteză a amoniacului (II) (rom., rez. engl.) . . . . . 63

C. H. BUDEANU, V. ŞUNEL, I. MAZILU şi M. APOSTOLESCU, Sinteze de substanţe anticanceroase (XXII) (engl., rez. rom.) . . . . . 73

AL. CAŞCAVAL, H.-J. CANTOW (R. F. Germania) şi G. WEGNER (R. F. Germania), Combinaţii organice ale sulfului (XI) (germ., rez. rom.) . . . 77

I. CIOCOIU şi I. ZUGRĂVESCU, Sinteza unor săruri de benztiazoliu (rom., rez. franc.) . . . . . 81

Pag.

E. CARP, M. DORNEANU şi I. ZUGRĂVESCU, Sisteme biciclice cu punte de azot (VI) (engl., rez. rom.) . . . . . 87

CR. SIMIONESCU şi M. BEZDADEA, Polimerizarea matriceală a acetatului de vinil (engl., rez. rom.) . . . . . 93

I. A. HAOUAM (Algeria), E. COMANIŢĂ şi CR. SIMIONESCU, Contribuţii la studiul 9-(4-pentenil)-carbazolului (engl., rez. rom.) . . . . . 97

M. RUSU, Studii asupra compatibilităţii policlorurii de vinil cu alţi polimeri ($VII_1$) (rom., rez. engl.) . . . . . 101

CL. VASILIU-OPREA şi CL. NEGULIANU, Reacţii mecano-chimice ale policlorurii de vinil (IV) (germ., rez. rom.) . . . . . 109

M. ŞCHIOPU (I. Curievici) . . . . . 127

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXV (XXIX), Fasc. 3—4 1979

Section II

# CHEMISTRY and CHEMICAL ENGINEERING

## CONTENTS

Pp.

S. GAVRILIU et N. CALU, Étude de l'oxydation dans l'air du système carbure de wolfram—cobalt (French, Romanian summary) . . . . . 9

O. VICOL, ŞT. REPEDE and V. LASCĂR, Mixed Chelate Compounds of Pd (II) with α-Aminoacids (English, Romanian summary) . . . . . 17

AL. DUCA, FL. MATEI and I. NIŢU, $H^+$-Membrane Electrode as a Sensor for the Potentiometric Titration of some Acids, Bases and Salts with Basic Hidrolysis (I) (Romanian, English summary) . . . . . 23

AL. CECAL, Die selektive Quellung der mit $Th^{4+}$ und $UO_2^{2+}$ beladenen Harzen in Lösungsmittelgemischen (German, Romanian summary) . . . . . 29

M. FURNICĂ, Méthode de détermination du cérium (IV) (Romanian, French summary) . . . . . 37

N. AELENEI, Viscosity of Binary Solutions with Dimethyl Sulfoxide (Romanian, English summary) . . . . . 41

I. HÎNCU, EL. ŞTEFANCU et DR. ŞTEFANCU, Contributions à l'étude des transformations en phase, solide, sous l'influence de la température, des mélanges binaires de sulfures et d'azotate d'ammonium (I) (Romanian, French summary) . . . . . 47

R.Z. TUDOSE, L. POPOVICI et M. COBZARIU, Le comportement rhéologique des suspensions (I) (French, Romanian summary) . . . . . 51

C. LUCA, A. POPA and F. VITAN, Determination of the Optimal Parameters for Photochemical Polymerization of 2,3-Dimethylbutadinne-1,3 in the Tiouree a Aducts (English, Romanian summary) . . . . . 55

I. SIMINICEANU and C. CALISTRU, Modelling of the Ammonia Synthesis Process (II) (Romanian, English summary) . . . . . 63

C. H. BUDEANU, V. ŞUNEL, I. MAZILU and M. APOSTOLESCU, Syntheses of Anticancerous Substances (XXII) (English, Romanian summary) 73

AL. CAŞCAVAL, H.-J. CANTOW, (Bundesrepublik Deutschland) und G. WEGNER (Bundesrepublik Deutschland), Organische Schwefelverbindungen (XI) (German, Romanian summary) . . . . . 77

Pp.

I. CIOCOIU et I. ZUGRĂVESCU, Synthèse de quelques sels de benzothiazolium (Romanian, French summary) . . . . . 81

E. CARP, M. DORNEANU and I. ZUGRĂVESCU, Bicyclic Bridgehead Nitrogen Systems (VI) (English, Romanian summary) . . . . . 87

CR. SIMIONESCU and M. BEZDADEA, Matrix Polymerization of Vinyl Acetate (English, Romanian summary) . . . . . 93

I. A. HAOUAM (Algir), E. COMANIȚĂ and CR. SIMIONESCU, Contributions to the Study of 9-(4-Pentenyl)-carbazole (English, Romanian summary) 97

M. RUSU, Studies on Polyvinyl Chloride Compatibility with others Polymers ($VII_1$) (Romanian, English summary) . . . . . 101

CL. VASILIU-OPREA und CL. NEGULIANU, Mechano-chemische Reaktionen von Polyvinylchlorid (IV) (German, Romanian summary) . . . . . 109

M. ȘCHIOPU (I. Curievici) . . . . . 127

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXV (XXIX), Вып. 3—4 1979

Секция II

# ХИМИЯ и ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

С. ГАВРИЛИУ и Н. КАЛУ, Исследование окисления в воздухе система карбид волфрама — кобальт (франц., рез. рум.) . . . . . 9

О. ВИКОЛ, ШТ. РЕПЕДЕ и В. ЛАСКЭР, Смешанные комплексные соединения Pd(II) с аминокислотами (англ., рез. рум.) . . . . . 17

АЛ. ДУКА, ФЛ. МАТЕЙ и И. НИЦУ, Селективный $H^+$-электрод в жидкой фазе для потенциометрической титрований нескольких кислот, оснований и солей с щелочным гидролизом (рум., рез. англн.) . . . . . 23

АЛ. ЧЕКАЛ, Отпорочная сольватация йоно-изменяющих смол типа $R_4Th$ и $R_2UO_2$ в смесях растворителей (нем., рез. рум.) . . . . . 29

М. ФУРНИКЭ, Метод определения Ce(IV) (рум., рез. франц.) . . . . 37

Н. АЕЛЕНЕЙ, Вязкость бинарных растворов с диметилсулфоксидом (рум., рез. англ.) . . . . . 41

И. ХЫНКУ, ЕЛ. ШТЕФАНКУ и ДР. ШТЕФАНКУ, Исследование изменения в твердой фазе, под влиянием температуры, двойных смесей из сулфидов и азотнокислой аммония (I) (рум., рез. франц.) . . . . . 47

Р. З. ТУДОСЕ, Л. ПОПОВИЧ и М. КОБЗАРИУ, Реологическое поведение суспензии (II), (франц., рез. рум.) . . . . . 51

К. ЛУКА, А. ПОПА и Ф. ВИТАН, Определение оптимальных параметров для фотохимической полимеризации реакции 2, 3-диметилбутадиена - 1,3 в комплексах тиомочевины (II) (англ., рез. рум.) . 55

И. СИМИНИЧЯНУ и К. КАЛИСТРУ, Модеирование процесса синтеза аммиака (II) (рум., рез. англ.) . . . . . 63

К. Х. БУДЯНУ, В. ШУНЕЛ, И. МАЗИЛУ и М. АПОСТОЛЕСКУ, Синтез противораковых веществ (XXII) (англ., рез. рум.) . . . . . 73

АЛ. КАШКАВАЛ, Х. Ж. КАНТОВ (Ф. Р. Германия) и Г. ВЕГНЕР (Ф. Р. Германия), Органические серусодержащие соединения (XI) (нем., рез. рум.) . . . . . 77

Стр.

И. ЧИОКОЙУ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, Синтез некоторых солей бензтиазолия (рум., рез. франц.) . . . . . 81

Е. КАРП, М. ДОРНЯНУ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, Бициклические мостиковые нитрогенные системы (VI) (англ., рез. рум.) . . . . . 87

К. И. СИМИОНЕСКУ и М. БЕЗДАДЯ, Матрициальная полимеризация винилацетата (англ., рез. рум.) . . . . . 93

А. И. ХАУАМ (Алжир), Е. КОМАНИЦЭ и К. СИМИОНЕСКУ, Вклад в исследовании 9-(4-пентенил)-карбазола (англ., рез. рум.) . . . 97

М. РУСУ, Изучение совестимости поливинилхлорида с другими полимерами ($VII_1$) (рум., рез. англ.) . . . . . 101

К. ВАСИЛИУ - ОПРЯ и К. НЕГУЛЯНУ, Механохимические реакции поливинилхлорида (IV) (нем., рез. рум.) . . . . . 109

М. ШКЮПУ (И. Курьевич) . . . . . 127

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

C,D, 66.094.3 ; 546.261 ; 669.275 ; 669.255

# ÉTUDE DE L'OXYDATION DANS L'AIR DU SYSTÈME CARBURE DE WOLFRAM—COBALT

PAR

ȘTEFANIA GAVRILIU et N. CALU

## 1. Introduction

Le système WC—Co se présente comme un constituant de base dans les alliages dures qui sont des produits spécifiques dans la métallurgie des poudres. La connaisance du mécanisme d'oxydation de ce système est très intéressante dans l'utilisation des alliages dures, aussi que dans le cadre de quelques méthodes de récupération des ses composants des déchets.

Dans cette Note on présente les dates obtenues à l'aide d'une étude cinétique concernant la réaction d'oxydation dans l'air du système WC—Co, dans l'intervalle de température entre 25° et 1 000°C, en utilisant la méthode thermogravimétrique et thermodifférentielle. L'étude a été éffectuée sur les phases pures et ensuite sur quelques mélanges homogènes de carbure de tungstène et cobalt. Les produits de réaction dans les différentes étapes de l'oxydation ont été analysés par voie chimique, microscopique et cristallographique.

## 2. L'oxydation du cobalt dans l'air

La cinétique de la réaction du cobalt dans l'état compacte, avec l'oxygène, a été étudiée par beaucoup de spécialistes [1], [2], qui ont montré que celle-ci a lieu selon une loi parabolique, avec une énergie d'activation de 23,4 Kcal/mol.

La littérature de spécialité offre un nombre assez réduit d'informations concernant l'oxydation du cobalt dans l'état pulvérulent.

Dans ce qui suit, l'analyse thermogravimétrique et différentielle du processus d'oxydation dans l'air, a été effectuée sur une prise de poudre de cobalt de „Riedel de Haen AG".

Le matériel se présente sous forme de grains agglomérés, avec le diamètre moyen de 10 μm, sans des porosités entregranulaires et une surface spécifique BET de 1,1 $m^2/g$.

Les courbes enregistrées par un dérivatogtaphe du type F. Paulik — J. Paulik — L. Erdely sont représentées dans la fig. 1.

Les conditions de travail ont été les suivantes : a) la vitesse d'augmentation de la température : 2,5°C/min ; b) la sensibilité DTA : 1/5 ; c) la sensibilité DTG : 1/3 ; d) la sensibilité TG : 250 mg ; e) le poids de la preuve : 1 g ; f) la température maximum : 1 000°C.

De l'analyse de la dérivatogramme et des produits de réaction il en résulte que l'oxydation des poudres de cobalt commence à 250°C et présente un maximum exotherme à 400°C. L'oxydation totale a lieu à 600°C.

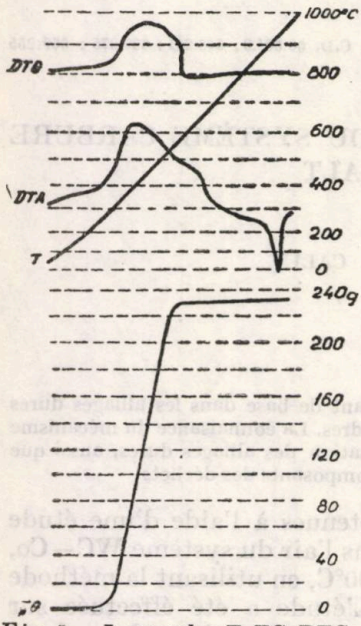



Fig. 1.— Les courbes T, TG, DTG et DTA obtenues à l'oxydation dans l'air de la poudre de cobalt.

Au commencement de la réaction se forme le $Co_2O_3$, cristallisé dans le système hexagonal, stabile jusqu'à 300°C. Au dessus de cette température il se forme l'oxyde spinélique $Co_3O_4$, avec le point final de stabilité situé à 300°...900°C. Le minimum endoterme de la formation de celui-ci est compris entre 670° et 900°C. Dès 900°C jusqu'à 980°C a lieu la transformation endotherme du $Co_3O_4$ an CoO, avec un minimum à 980°C. Une partîe de ces transformations chimiques sont envisagées dans la réaction suivante :

$$2Co + \frac{3}{2}O_2 = Co_2O_3 \text{ (température } < 300°C);$$

$$Co_2O_3 = 2CoO + \frac{1}{2}O_2 \text{ (temperature de 940°C);}$$

$$Co_3O_4 = 3CoO + \frac{1}{2}O_2 \text{ (température de 940°C)}$$

et pour le produit obtenu de l'oxydation :

$$Co + \frac{1}{2}O_2 = CoO \text{ (température de 940°C).}$$

L'énergie d'activation calculée par la méthode Freeman-Carrol a une valeur de 7 Kcal/mol. On remarque une valeur beaucoup plus basse de l'énergie d'activation calculée à l'aide des courbes thermodifférentielles enregistrées pour les poudres, par rapport à celle calculée pour le matériel qui se trouve en condition compacte. Les études effectuées dans la métallurgie des poudres montrent qu'il faut tenir compte de la grande influence du grad e de dispersion des poudres, dans la cinétique des processus technologiques et dans l'équilibre des réactions hétérogènes [3]. Les poudres ayant différentes granulations se comportent à l'oxydation d'une façon diverse mais celles très fines préparées dans certaines conditions sont piroforiques.

La loi des phases a l'expression analytique

$$C = K - \Phi + 2,$$

où : $C$ — le nombre des degrés de liberté ; $K$ — le nombre des composants ; $\Phi$ — le nombre des phases ; 2 — les deux facteurs de condition du système (la température et la pression ou la concentration des réac tifs) doit être modifiée de la façon suivante :

$$C = K - \Phi + 3,$$

donc une expression à laquelle on a ajouté encore un degré de liberté.

Celle-ci montre que la grandeur de l'énergie superficielle spécifique dépend de la grandeur de la surface spécifique et du grade de la défection de l'écrouissage des particules. Pour les réactions hétérogènes il faut tenir compte de la variation de l'énergie interne du corps solide avec la variation de sa énergie superficielle spécifique.

D'autant le degré de dispersion du métal est plus grand, la tension de dissociation de l'oxyde est plus petite.

En analysant ces considérations on peut expliquer les valeurs plus petites de l'énergie d'activation pour les réactions d'oxydation des métaux en état de poudre calculées d'après les courbes thermodifférentielles par rapport à celles des métaux compacts calculées à l'aide des transformations isothermes—isobares.

### 3. L'oxydation des carbures de wolfram dans l'air

Il y a un petit nombre de recherches concernant le comportement à l'oxydation de la carbure de wolfram [4]...[7].

Dans l'air, à la pression atmosphérique, la poudre de WC s'oxyde plus rapidement que le métal, d'après une loi presque linéaire, conformément à l'équation :

$$2WC+5O_2=2WO_3+2CO_2.$$

L'énergie d'activation de la réaction pour le matériel trouvé dans l'état compact, calculée à l'aide de la pante des transformations linéaires isothermes—isobares, a une valeur de 25,6 Kcal/mol, tandis que celle obtenue des courbes thermodifférentielles pour des poudres dans l'interval de températures de 460°...500°C, est de 25,09 Kcal/mol [8].

La dérivatogramme obtenue à l'oxydation dans l'air d'une poudre de carbure de wolfram avec le diamètre moyen des particules de 3 μm et une surface spécifique de 0,1 $m^2/g$ est présentée dans la fig. 2.

Les conditions de travail ont été similaires à celles utilisées pour l'étude thermodifférentielle du cobalt, présentées antérieurement.

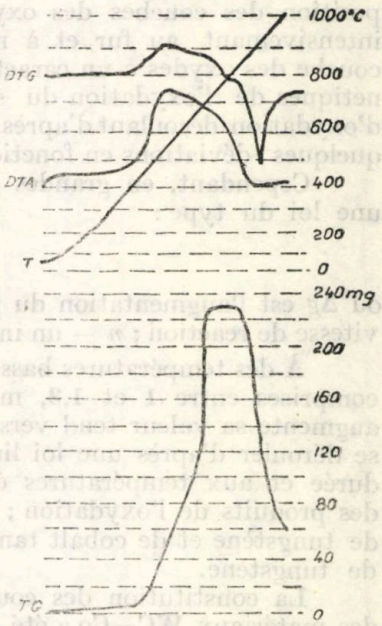



Fig. 2. — Les courbes T, TG, DTG et DTA obtenues à l'oxydation dans l'air de la poudre de carbure de tungstène.

### 4. L'oxydation dans le système carbure de wolfram — cobalt

L'oxydation dans l'air du système WC—Co suppose la formation des oxydes correspondants, fonction de la témperature et de l'apport de l'agent oxydant.

Pour étudier le mécanisme cinétique d'oxydation de la carbure de tungstène

en présence de cobalt ont été effectuées des enregistrements thermogravimétriques de l'augmentation du poids dans les conditions isothermes—isobares de l'oxydation dans l'air aux preuves de WC – Co (94 : 6) et (85 : 15), obtenues par les techniques de la métallurgie des poudres dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.

**Tableau 1**

*Les caractéristiques des matériaux WC—Co*

| Composition chimique % | Densité g/cm³ | Dureté HV kg/mm² | Dimensions des preuves mm |
|---|---|---|---|
| WC—Co (94 : 6) | 14,8 | 220 | 20 × 9 × 6 |
| WC—Co (85 : 15) | 14,0 | 160 | 25 × 9 × 10 |

Les variations de l'augmentation du poids fonction du temps et de la température aussi que la variation de la vitesse d'oxydation, fonction de l'inverse de la température, sont représentées dans les fig. 3...8.

À l'aide de la pante des transformations isothermes—isobares on peut calculer la valeur de l'énergie d'activation pour des matériaux sous forme compacte, qui résulte de 23 Kcal/mol.

Dans la période initiale a lieu un processus de stabilisation de la composition des couches des oxydes, mais, ensuite, l'oxydation se déroule intensivemant au fur et à mesure que la température augumente. La couche des oxydes a un caractère nonprotecteur et friable. Les courbes cinétiques de l'oxydation du système WC—Co n'indiquent pas un régime d'oxydation découlant d'après une loi strictement linéaire ; la loi présente quelques déviations en fonction du contenu de cobalt et de la température.

Cependant, en grandes lignes, l'oxydation peut être décrite comme une loi du type :

$$\Delta g^n = Kt,$$

où $\Delta g$ est l'augmentation du poids ; $t$ — le temps ; $K$ — la constante de la vitesse de reaction ; $n$ — un indice ayant des valeurs tres proches de l'unité.

À des températures basses, situées entre 500° et 600°C, $n$ a des valeurs comprises entre 1 et 1,3, mais au fur et à mesure que la température augmente sa valeur tend vers l'unité, ce qui montre que l'oxydation tend se dérouler d'après une loi linéaire. Dans le cas des oxydations de longue durée et aux températures élevées (> 800°C) on observe une stratification des produits de l'oxydation ; la couche intérieure est un mélange d'oxydes de tungstène et de cobalt tandis que la couche extérieure est de trioxyde de tungstène.

La constitution des couches d'oxydes obtenue à l'oxydation en air des matériaux WC—Co a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage, type scanning. Les techniques de cette étude ont pérmis à visualiser et à photographier la couche des oxydes dans la rompure, sur la

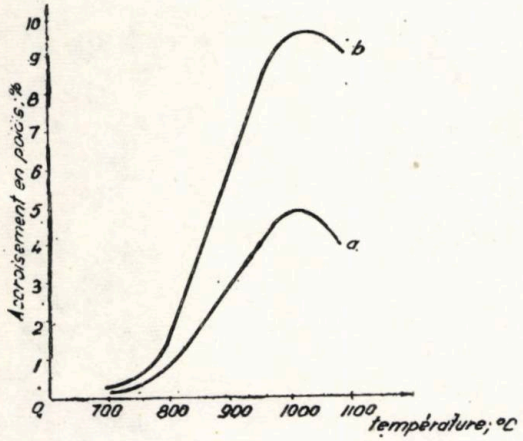



Fig. 3. — La variation de l'accroissement du poids du système WC–Co (94: 6), en fonction de la température, à l'oxydation dans l'air : *a* — pendant 60 min ; *b* — pendant 120 min.

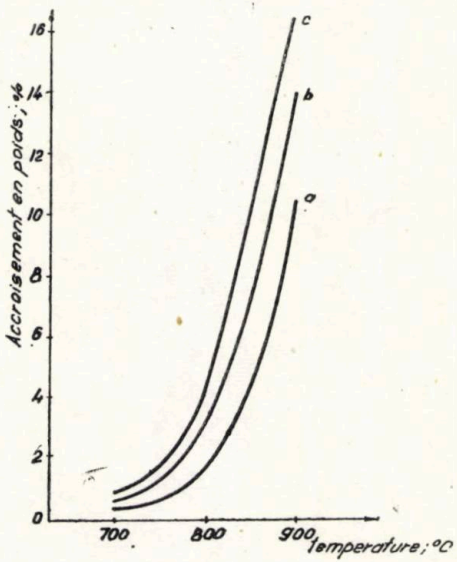



Fig. 4. — La variation de l'accroissement en poids du système WC—Co (94:6), en fonction de la température, à l'oxydation dans l'air : *a* — pendant 180 min ; *b* — pendant 240 min ; *c* — pendant 300 min.

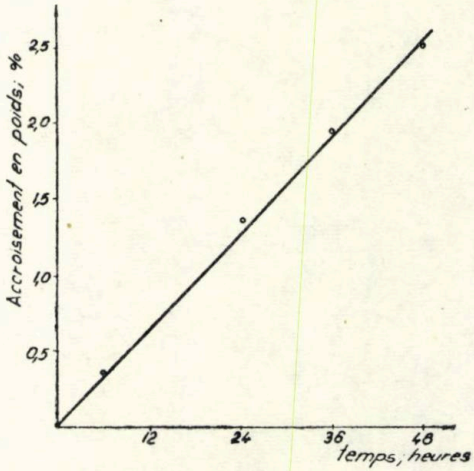



Fig. 5. — La courbe isotherme — isobare de la variation en poids obtenue à l'oxydation dans l'air du système WC—Co (94 : 6) à 700°C.

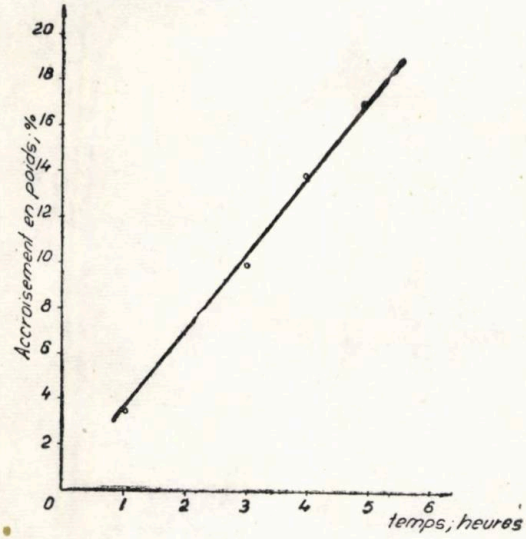



Fig. 6. — La courbe isotherme — isobare de la variation en poids obtenue à l'oxydation dans l'air du système WC—Co (94 : 6) à 900°C.

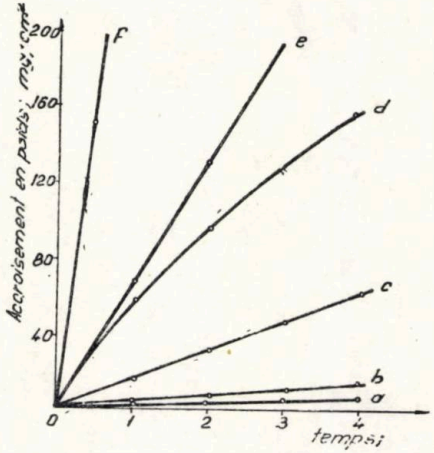



Fig. 7. — Les courbes de l'accroissement en poids dans les conditions isotherme—isobare, à l'oxydation dans l'air du système WC—Co (85 : 15), en fonction de temps.

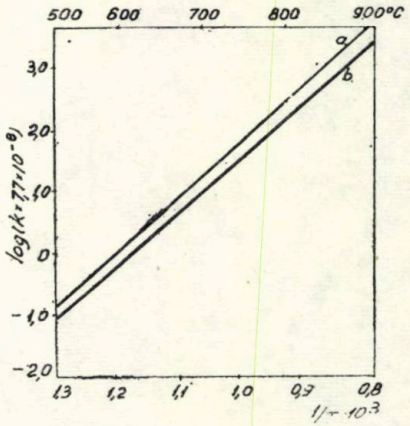
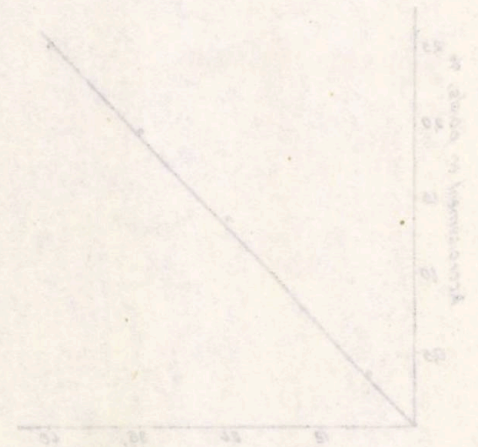
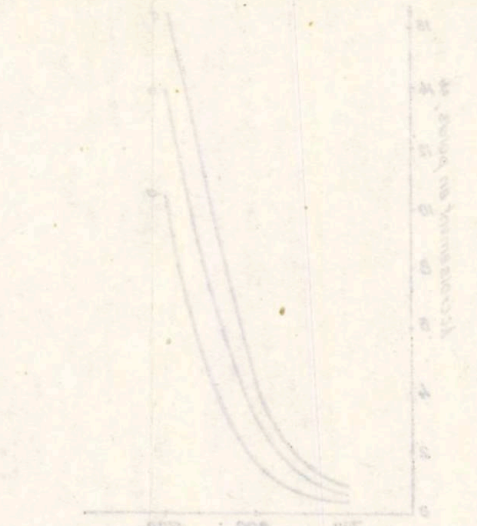
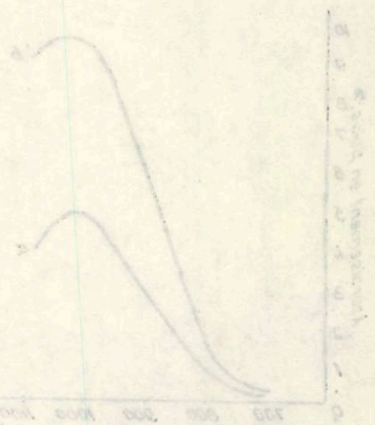
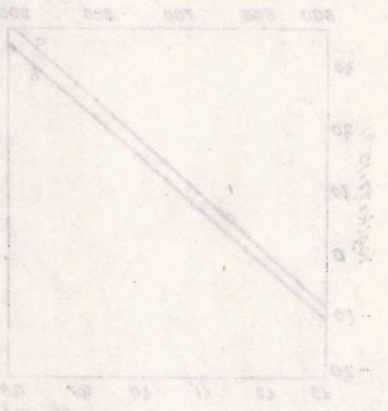


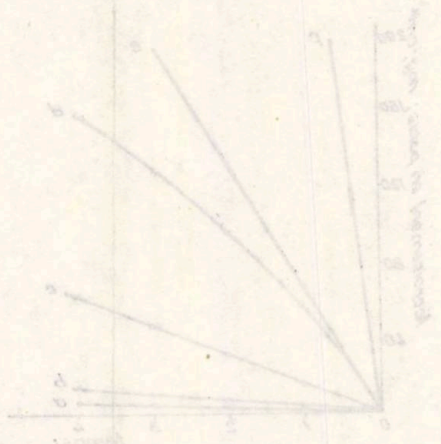

Fig. 8. — La dépendence de la température en fonction des constantes des vitesses de réaction pour les systèmes : *a* — WC—Co (94 : 6) ; *b* —WC—Co (85 : 15).

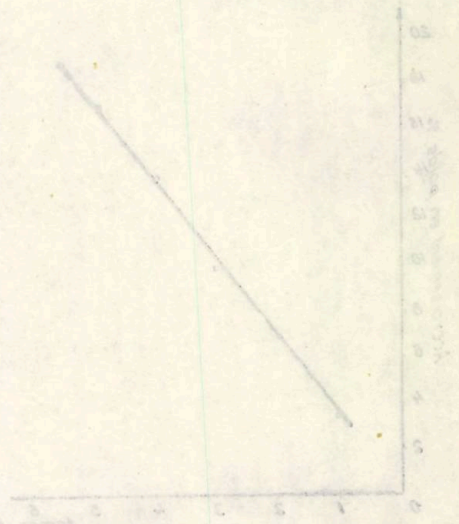


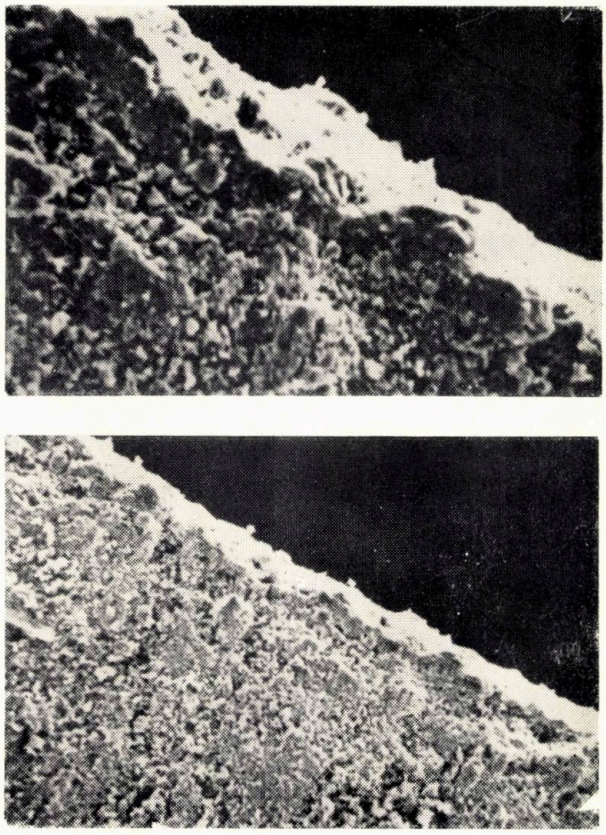












*a*

*b*

Fig. 9.— La microstructure des couches obtenues à l'oxydation dans l'air du système : *a*—WC—Co (94: 6)× 2 000 ; *b* — WC—Co (94 : 6) × 700.

direction de l'avancement du point d'oxydation, comme on peut observer dans la microphotographie de la fig. 9.

La surface des épreuves a été envelopée d'une couche fine d'or de l'ordre des sousmicrons.

À l'étude microstructurelle de la couche d'oxyde on observe, au niveau des grains, une modification radicale de cette face du matériel initial. Dans le matériel initial les grains de WC sont contenus dans le liant de Co, près d'une petite quantité de solution solide de Co avec un petit contenu de WC. Dans la couche d'oxyde formée sur la surface de la preuve, le CoO est contourné par de grains de $WO_3$.

Pour étudier le mécanisme cinétique d'oxydation de la carbure de tungstène en présence du cobalt ont été effectuées des déterminations thermogravimétriques en conditions dynamiques (fig. 10), sur un mélange homogène à l'échelle macroscopique de WC et Co, le rapport en poids étant 10 : 3.

Les caractéristiques des poudres du mélange et les conditions de travail ont été similaires à celles des poudres étudiées en phase pure et tourné décrites antérieurement.

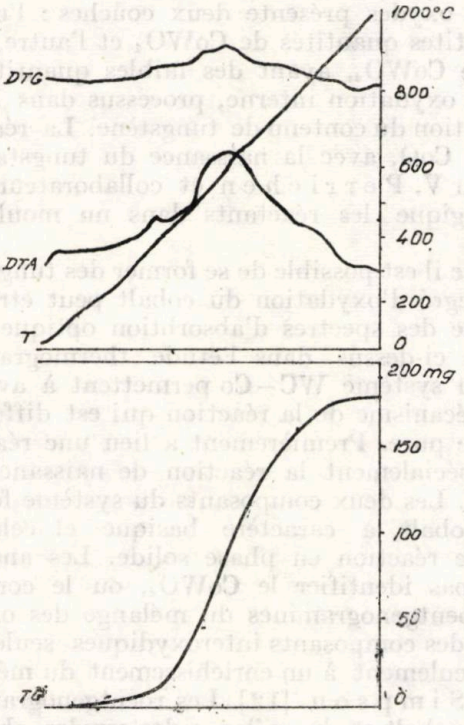



Fig. 10. — Les courbes T, TG, DTG et DTA obtenues à l'oxydation dans l'air d'un mélange de poudre WC—Co (10 : 3).

De l'analyse des données de la fig. 10, par rapport à celles des fig. 1 et 2, on constate que la température à laquelle commence la réaction d'oxydation est de 280°C, en dépassant de 30°C celle du commencement de la réaction d'oxydation du cobalt pur.

Le premier point de maximum exotherme de la réaction apparait à 360°C, en étant inférieur de 40°C par rapport au premier maximum exotherme obtenu à l'oxydation du cobalt.

La courbe DTA de l'oxydation de la carbure de tungstène pure n'indique aucune réaction dans cet intervalle de températures. Dans l'intervalle 365°...500°C, en dehors de la réaction générale d'oxydation on suppose l'existence d'une réaction secondaire, ayant un minimum endoterme à 395°C. Sur la dérivatogramme du prélèvement de cobalt, dans le voisinage de cette température apparait un maximum exothermique. Ces considérations justifient la supposition des réactions ci-dessous dans la phase solide :

$$WO_3 + Co_3O_4 \rightleftharpoons Co_3O_4 \cdot WO_3 \rightleftharpoons CoWO_4 + 2\,CoO + \frac{1}{2}O_2,$$

$$WO_3 + CoO \rightleftharpoons CoWO_4.$$

L'apparition du tungsténat de cobalt au cours de l'oxydation a été observée ,pour la première fois, par A. P r e e c e et G. L u c a s [9] en étudiant l'oxydation de quelques alliages de cobalt avec un supplément de tungstène jusqu'à 15%, dans l'intervalle de températures de 800°...1 200°C. À l'oxydation de ces alliages, la pellicule des oxydes présente deux couches : l'une, à l'extérieur du CoO, ayant des petites quantités de $CoWO_4$ et l'autre, intérieure, sous forme de poudre de $CoWO_4$, ayant des faibles quantités de CoO. Dans cet alliage a lieu une oxydation interne, processus dans lequel l'intensité décroit avec l'augmentation du contenu de tungstène. La réaction dans la phase solide du $WO_3$ et CoO, avec la naissance du tungstate de cobalt, a été constatée aussi par V. P e r r i c h e n et collaborateurs [10] en mélangeant d'une façon énergique les réactants dans un moulin de type „Pulverisette".

Sous l'atmosphère oxydante il est possible de se former des tungstates de cobalt (II et III), mais le degré d'oxydation du cobalt peut être mis en évidence seulement sur la base des spectres d'absorbtion optique [11].

Les observations effectuées ci-dessus dans l'étude thermogravimétrique concernant l'oxydation du système WC – Co permettent à avancer quelques précisions quant au mécanisme de la réaction qui est différente de celle des composants en phase pure. Premièrement a lieu une réaction secondaire de l'oxydation, et spécialement la réaction de naissance des certains composés interoxydiques. Les deux composants du système formés après l'oxydation, l'oxyde de cobalt, à caractère basique et celui du tungstène, acide, permettent une réaction en phase solide. Les analyses chimiques usuelles ne peuvent pas identifier le $CoWO_4$, ou le composé interoxydique $Co_3O_4.WO_3$. Les roentgenogrammes du mélange des oxydes réusissent à identifier la présence des composants interoxydiques seulement aux grandes concentrations et seulement à un enrichissement du mélange d'après la méthode Y o u n g et S i m p s o n [12]. Les roentgenogrammes des oxydes pures, de tungstate de cobalt et du mélange des oxydes, obtenus à l'oxydation du système WC – Co, sont présentées dans la fig. 11.

Quoi que les mécanismes des réactions dans la phase solide sont nombreux et généralement assez complexes, il est cependant possible d'en souligner quelques caractéristiques communes. Dans le cas de la réaction dans la phase solide des oxydes de cobalt avec le trioxyde de tungstène on

peut distinguer deux processus distincts : a) la naissance et l'augmentation d'une interférence de la réaction, qui représente l'étape germinative ; b) l'avance de cette interférence vers l'intérieur des cristals, qui ne peut avoir lieu que par un transfert des réactifs en traversant la couche des produits intermédiaires ou finaux, la cinétique étant plus ou moins gouvernée par un processus de diffusion.

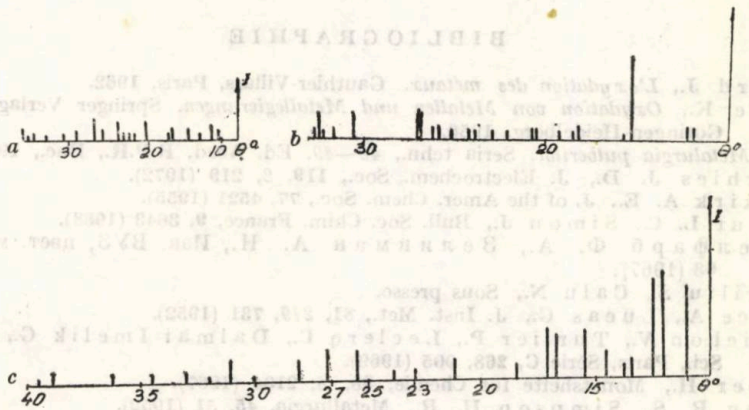



Fig. 11. — Les roentgenogrammes : *a* — pour $WO_3$ ; *b* — pour $CoWO_4$ ; *c* —pour le mélange des oxydes obtenues à l'oxydation dans l'air du système WC—Co (85 : 15).

Dans le cas de l'oxydation du système WC – Co la diffussion a été constatée sous deux formes :

1. La diffusion intergranulaire, détérminée surtout par la concentration et la mobilité des imperfections de la réseau superficielle.

2. La diffusion proprement-dite, en volume, mise en évidence par l'apparition de la couche de $WO_3$, nettement délimitée à l'extérieur de l'épreuve.

Cette diffusion est défavorable à la synthèse dans la phase solide du composé interoxydique et elle commence dès la température de 800°C, température située au dessus de celle de „déglacement" du réseau. Ce fait s'explique seulement par le déplacement lacunaire qui se substitue à la diffusion intergranulaire. Le maximum de la vitese de réaction dans la phase solide est atteint seulement à cette température.

La diminution de la vitesse d'oxydation du cobalt en présence du tungstène s'explique par les propriétés semiconductrices de ces deux oxydes formés au cours de la réaction. Les oxydes de cobalt, $Co_3O_4$ et CoO, sont sémiconducteurs de type p avec un excès de ions d'oxygène et lacunes dans le réseau du cobalt. $WO_3$ est un sémiconducteur de type n avec un exces de ions de métal. Tenant compte de ces considérations, on peut supposer que dans le mécanisme de l'oxydation du système WC – Co a lieu partiellement une diffusion des ions hexavalents de tungstène parmis le réseau des oxydes de cobalt. L'occupation des lacunes de l'oxyde du cobalt avec des ions de tungstène augmente la résistance à l'oxydation du cobalt ; la réaction

d'oxydation du mélange de poudre WC – Co finit vers 970°C par rapport à 600°C pour la poudre pure de cobalt et à 720°C pour la poudre de carbure de tungstène, dans les mêmes conditions dynamiques d'oxydation.

*Reçue le 31 mai 1978*

*Institut Polytechnique, Jassy*
*Chaire de Chtmie Anorganique et Analytique*

## BIBLIOGRAPHIE

1. Benard J., *L'oxydation des métaux.* Gauthier-Villars, Paris, 1962.
2. Haufe K., *Oxydation von Metallen und Metallegierungen.* Springer Verlag, Berlin, Götingen-Heidelberg, 1956.
3. * * * *Metalurgia pulberilor.* Seria tehn., *48—49.* Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1956.
4. Woorhies J. D., J. Electrochem. Soc., **119**, *2*, 219 (1972).
5. Newkirk A. E., J. of the Amer. Chem. Soc., **77**, 4521 (1955).
6. Dufour L. C., Simon J., Bull. Soc. Chim. France, **9**, 3643 (1968).
7. Гимелфарб Ф. А., Зеликман А. Н., Изв. ВУЗ, цвет. метал., **3**, 63 (1967).
8. Gavriliu S., Calu N., Sous presse.
9. Preece A., Lucas G., J. Inst. Met., **81**, *219*, 731 (1952).
10. Perrichon V., Turlier P., Leclerq C., Dalmai Imelik G., C. R. Ac. Sci., Paris, Série C, **268**, 905 (1969).
11. Kasper H., Monatshefte für Chemie, **98**, *5*, 2104 (1967).
12. Young R. S., Simpson H. R., Metallurgia, **45**, 51 (1952).

## STUDIUL OXIDĂRII ÎN AER A SISTEMULUI CARBURĂ DE WOLFRAM – COBALT

**(Rezumat)**

Se prezintă rezultatele unui studiu cinetic referitor la reacţia de oxidare în aer a sistemelor WC—Co (94 : 6) şi WC—Co (85 : 15), prin metode termogravimetrice, în condiţii izoterme—izobare şi dinamice.

Studiul a fost efectuat pe faze pure, pe materiale compacte şi amestecuri omogene la scară macroscopică de carbură de wolfram şi cobalt.

Produşii de reacţie, în diferite etape de oxidare, au fost analizaţi chimic, microscopic şi cristalografic. Au fost făcute precizări în privinţa mecanismului de reacţie.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. C, 541.57; 547.259.8

# MIXED CHELATE COMPOUNDS OF Pd (II) WITH α-AMINOACIDS

BY

OLGA VICOL, ŞT. REPEDE and V. LASCĂR

## 1. Introduction

The possibility of obtaining some mixed chelates compounds of Pt (II) with α-amino acids is indicated in the literature [1], [2].

A great amount of works deal with the obtaining of some chelate compounds of Pt (II) and Pd (II) with α-amino acids [3].

Taking into account the analogy existing between Pt (II) and Pd (II) it was expected to obtain chelate compounds of Pd (II) with the mixed ligands mentioned above.

The present work deals with the synthesis and the study of IR spectra of some mixed chelates of Pd (II) with α-alanine, -valine and -glicocole.

## 2. Theoretics

For this purpose the reaction of $K[PdAnCl_2]$ with valine and glicocole respectively was studied. We assume it to be of the form :

$$K\,[PdAnCl_2] + LH = [PdAnL] + KCl + HCl, \quad (1)$$

where LH = valine, glicocole.

In our synthesis we used the compoud $K\,[PdAnCl_2]$ which was obtained by one of the authors in a previous paper [4].

The molar ratio used was $K\,[PdAnCl_2] : LH = 1 : 4$ using as new ligands glicocole and valine.

The mixture of the two compounds was heated during 4 hours in water bath holding the volume constant. The first crystals appear in hot solution.

Cooling this solution resulted a quantitative separation of the compounds as white-yellow crystals. They were filtered and washed with water, alcohol and ether.

The chemical analyses (Table 1) confirmed the assumption that mixed compounds [PdAnGl] and [PdAnV] were obtained.

From these two combinations two new compounds were synthesised.

Table 1

*Chemical Analyses of Mixed Chelates of Pd (II)*

| Compound | Pd % | | N% | | C % | | H% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | calc. | found | calc. | found | calc. | found | calc. | found |
| [PdAnGl] | 39.94 | 39.80<br>39.87 | 10.42 | 10.69<br>10.80 | 22.33 | 22.30<br>22.56 | 3.71 | 3.43<br>3.26 |
| [PdAnV] | 34.32 | 34.02<br>34.80 | 9.01 | 9.00<br>9.42 | 30.80 | 31.02 | 5.14 | 5.35 |

A sample of each compound was taken and boiled for two minutes with concentrated HCl (approximatively 2 ml HCl conc. for 0.4 g of substance). Thus dichlorides are obtained according to the reaction :

$$(2) \qquad [Pd(An)L] + 2\,HCl = [PdAnHLHCl_2].$$

Adding $NH_3$ solution (2 : 8) to the dichloride we obtained a new complex cation :

$$(3) \qquad [PdAnHLHCl_2] + 2\,NH_3 = [PdAnHLH(NH_3)_2]\,Cl_2,$$

which was separated afterwards as a red-violet precipitate by treating with $K_2\,[PdCl_4]$.

The final reaction is assumed to be of the form :

$$(4) \quad [PdAnHVH(NH_3)_2]\,Cl_2 + K_2[PdCl_4] = [PdAnHVH(NH_3)_2] \cdot [PdCl_4] + 2\,KCl.$$

Using the method described above and valine and respectively glicocole as second ligand (LH), two new complex combinations were obtained.

The chemical results from Table 2 confirm the proposed formulae of the two compounds.

Table 2

*Chemical Analyses of Mixed Tetrachloropaladites of Mixed Complexes of Pd (II)*

| Compound | Pd % | | N % | |
|---|---|---|---|---|
| | calculated | found | calculated | found |
| $[PdAnHGlH(NH_3)_2] \cdot [PdCl_4]$ | 38.46 | 39.09<br>38.75 | 10.12 | 10.48<br>10.20 |
| $[PdAnHVH(NH_3)_2]\,[PdCl_4]$ | 37.42 | 37.92<br>38.04 | 9.41 | 9.60<br>9.43 |

## 3. Results and Discussions

The IR spectra of the complex combinations of α-aminoacids with different metals, as indicated in the literature, lead to the conclusion that by complexing some bands existing in the IR spectra of the free aminoacids desappear and other show important shifts. This is the case of the valence vibrations of the $-COO^-$ and $-NH_2$ groups.

Sen and Saraceno [5] consider that in the glicocole complexes of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) the M — O bonds are essentially ionic as the valence vibration frequences of the $-COO^-$ groups are very close to those of kalium glicocolate and natrium acetate.

Rosenberg [6] concludes that the shifts of the valence vibration of the $-COO^-$ groups to greater frequencies in the succesion Ni (II) < Cu (II) < Pt (II) indicate an increase of the covalent character of the M — O bond.

Sawyer and Mc Kinnie [7] found the some conclusion for the case of EDTA metallic chelates.

Nakamoto and his coworkers [8], in an extended study on thirteen metallic chelates of eight different aminoacids, studied the nature of the M — O bond as well as its strenghts from the $-COO^-$ valence vibration shifts, concluding that the succesion of the $-COO^-$ stretching frequencies in a series of metallic chelates of the some ligand may be used as a measure of the relative strenghts of the M — O bond.

It is well known that the coordination bonds are intermediate between ionic and pure covalent ones. Thus it is interesting to investigate the $-COO^-$ antisymmetric and symmetric stretching frequencies and their separation and compare them with the values found in the case of crystallised $CH_3COONa$ and of free aminoacids.

In $CH_3COONa$ the $-COO^-$ ion is considered to be almost symmetrical [9] whereas in $CH_3COOH$ it is asymmetrical due to the OH covalent bond.

The mentioned authors [8] found that the $-COO^-$ antisymmetric frequency shifts toward greater frequencies whereas the symmetric ones towards lower ones as the covalent character of the bond increases.

This assumption seems plausible as an increase of the covalent character leads to a more asymmetric structure of the carboxylic group, which shows itself on an increase of the separation between these two frequencies.

The coordination of the aminoacids to the central metallic ion was studied also by the shifts of the amino group valence vibration frequencies.

J. V. Quagliano [10] at al. [11], [12] assume the bands in the range over 3 000 $cm^{-1}$ to the $-NH_2$ stretching frequencies. Their shift towards lower frequencies in some alanine complexes as compared to Na-alaninate shows that a M — N bond appeared.

R. A. Condrate and K. Nakamoto [13], in a study on bisglicocol complexes of Cu (II), Ni (II), Pd (II) and Pt (II), assume the $-NH_2$ symmetric and antisymmetric stretching valence vibrations at 3 200 and respectively 3 360 $cm^{-1}$.

An other field at interest is that under 600 $cm^{-1}$, where the M—N and M—O band valence vibrations are found.

J. R. Durig, R. Layton and others [14] show that the Pd—N valence vibrations are isolated as compared to other molecule vibrations. In their study the authors mentioned above assume the Pd—N antisymmetric valence vibration to be in the 502...490 $cm^{-1}$ range whereas the symmetric one lies in 476...457 $cm^{-1}$ range in the $[PdX_2A_2]$ complexes.

The bands in the range 620...592 $cm^{-1}$ were assumed to be those corresponding to the M—N valence vibrations on the empirical basis by Nakamura [15] for the complexes

of Pd (II) and Pt (II). On the other hand, L a n e [16] assigned the same bands as follows: for *trans* Pt (II) — 418 $cm^{-1}$, and for *trans* Pd (II) — 423 $cm^{-1}$.

R. A. C o n d r a t e and K. N a k a m o t o [13] consider that these last bands may be rather assigned to the M—O valence vibrations; they assign the 550 $cm^{-1}$ band for Pd—N valence vibration in the chelate compounds of Pd (II) with glicocole.

J. A. K i e f t and K. N a k a m o t o [17], [18], in a series of studies concerning the glicocole complexes of Pt (II), come to similar conclusions. However, they point out that sometimes it is possible that the M—O and M—N valence vibrations overlap.

For the studied bisglicocole complexes they assigned the 411 $cm^{-1}$ band to these two overlapping valence vibrations.

For the case of our synthesised combinations we found an important shift of the $-COO^-$ symmetric and antisymmetric valence vibrations frequencies, and obtained rather big $\Delta\nu_{COO^-}$ differences as compared to those in the free ligands. This fact allowed us to conclude that in our chelates the M—O bond is formed and shows a strong covalent character according to the position of Pd (II) in the I r v i n g - W i l l i a m s series.

In the range over 3 000 $cm^{-1}$, for the new synthesised complexes, important changes of the IR spectra as compared with those of free aminoacids are found.

On one hand shifts of the existing bands in free aminoacids IR spectra take place, on the other hand new bands appear at 3 220 and 3 240 $cm^{-1}$ respectively.

In the range under 600 $cm^{-1}$ new bands appear in the IR spectra of our complexes. It is to be mentioned that these bands are completely missing in the free aminoacids. Thus for [PdAnGl] complex a new band at 575 $cm^{-1}$ appears. We asigned it to the Pd—N antisymmetric stretching frequency; an other new band at 540 $cm^{-1}$: according to literature mentioned above, is assigned to the Pd—N symmetric stretching frequency.

For the complex [PdAnV] these bands lie at 570 and 440 $cm^{-1}$, respectively.

For both compounds we found new bands at 405 and 418 $cm^{-1}$, respectively, which we may assign, according to the literature mentioned previously, to the Pd—O valence vibration. These results are concentrated in Table 3.

**Table 3**

*The IR Spectra of Mixed Chelates of Pd (II) with α-Aminoacids*

| GeH | AnH | VH | [PdAnGl] | [PdAnV] | Bands attributions |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 360 | 3 410 | 3 430 | 3 420 | 3 418 | $\nu_{NH_2 as.}$ |
| 3 260 | 3 090 | 3 100 | 3 220 | 3 240 | $\nu_{NH_2 sym.}$ |
| | | | 3 120 | 3 100 | |
| 1 595 | 1 597 | 1 595 | 1 618 | 1 625 | $\nu_{COO^- antisym.}$ |
| 1 411 | 1 418 | 1 415 | 1 360 | 1 370 | $\nu_{COO^- sym.}$ |
| 184 | 179 | 180 | 258 | 255 | $\Delta\nu_{COO^-}$ |
| — | — | — | 575 | 570 | $\nu_{Pd-N antisym.}$ |
| — | — | — | 540 | 440 | $\nu_{Pd-N sym.}$ |
| — | — | — | 405 | 418 | $\nu_{Pd-O}$ |

The studied spectra were recorded only for a frequency range 4 000... 400 $cm^{-1}$. The range beyond these limits, where other Pd—N and especially Pd—O bands may be found could not be studied yet.

From the facts mentioned above, based upon the modification of the IR spectra of the new mixed chelate complexes of Pd (II) as compared to those of the free ligands, we may conclude that in both the bond of Pd (II) with aminoacids is realised on $-COO^-$ and $-NH_2$ groups.

Furthermore, we may observe that these bonds have a strong covalent character.

The modification of the IR spectra of the mixed chelate complexes of Pd (II) as compared to those of the free ligands lead us to the conclusion that in both cases the bond of Pd (II) with aminoacids is realised on $-COO^-$ and $-NH_2$ groups.

## 4. Conclusions

1. The synthesis of two mixed chelates of Pd (II) with α-aminoacids as well as the obtaining of two related compounds of the type $[PdAn\,HLH\,(NH_3)_2]\,.\,[PdCl_4]$, is presented in the present work.

2. The study of the IR spectra of these compounds was carried out and proofs relative to the bonding of ligands to the central metal ion were postulated.

*Received, November 11, 1978*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Inorganic and*
*Analytical Chemistry*

## REFERENCES

1. Волштейн Л. М., Зегжда Г. Д., ЖНХ, **8**, *1*, 43 (1963).
2. Волштейн Л. М., Зегжда Г. Д., ЖНХ, **13**, 6, 1 591 (1968).
3. Волштейн Л. М., Великанова Н. С., ЖНХ, **7**, *11*, 54 (1962).
4. Spacu P., Vicol O., An. Univ., Buc., **XV**, *1* (1966).
5. Sen N. D., Saraceno A. J., J. Am. Chem. Soc., **77**, *211*, 5508 (1955) ; Ibid., **80**, 5018 (1958).
6. Rosenberg A., Acta Chem. Scand., **10**, 840 (1956).
7. Sawyer P. T., Mc Kennie J., J. Am. Chem. Soc., **82**, 4191 (1960).
8. Nakamoto K., Morimoto, J. Am. Chem. Soc., **83**, *22*, 4528 (1961).
9. Walter W., J. Am. Chem. Soc., **77**, 394 (1955).
10. Segnini D., Curan C., Quaglino J. V., Spectrochim. Acta, **16**, *5*, 540 (1960).
11. Mizuschima S., J. Am. Chem. Soc., **77**, 211 (1955).
12. Svatos G. F., J. Am. Chem Soc., **77**, 6159 (1955).
13. Condrate R. A., Nakamoto K., J. Chem Phys., **42**, *7*, 2531 (1965).
14. Durig R. J., Layton R., Spectrochim. Acta, **21**, *8*, 1367 (1956).
15. Nakamura K., J. Chem. Soc. Japan, **80**, 113 (1959).
16. Lane T. J., Spectrochim. Acta, **20**, 1013 (1964).
17. Kireft J. A., Nakamoto K., J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2561 (1967).
18. Shimonouchi T., Inorg. Chem., **3**, 1805 (1964).

## CHELAȚI MICȘTI AI Pd (II) CU α-AMINOACIZI

(Rezumat)

Se studiază sinteza a doi chelați micști ai Pd (II) cu α-aminoacizi precum și a derivaților lor de tip $[PdAnHLH(NH_3)_2]\,[PdCl_4]$.

S-a efectuat și studiul spectrelor IR al acestor compuși cu scopul de a preciza modul de legare al aminoacizilor la ionul metalic central.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 544.372 : 545.37

# ELECTROD-MEMBRANĂ $H^+$, SENSOR ÎN STARE LICHIDĂ PENTRU TITRAREA POTENŢIOMETRICĂ A UNOR ACIZI, BAZE ŞI SĂRURI CU HIDROLIZA BAZICĂ

DE

Al. DUCA, FLORICA MATEI şi ILIE NIŢU

## 1. Introducere

Utilizarea membranelor lichide drept sensori în domeniul dozărilor analitice constituie în momentul de faţă una din direcţiile principale în care s-au înregistrat progrese remarcabile. În acest sens literatura de specialitate semnalează un număr considerabil de referinţe bibliografice şi brevete destinate realizării electrozilor ion-selectivi, cu amănunte referitoare la principiul de funcţionare şi aplicaţiile lor [1]...[13].

Pe baza literaturii consultate autorii şi-au propus să studieze posibilităţile de determinare potenţiometrică directă şi de titrare potenţiometrică a unor acizi, baze şi săruri cu hidroliză bazică, folosind ca electrod-membrană hidrogen-selectiv, interfaţa dintre două lichide nemiscibile (alcool izoamilic saturat cu soluţie $10^{-3}$ M HCl — soluţii de determinat). În această ordine de idei de menţionat sînt cercetările întreprinse de H a b e r [8] şi colectivul condus de prof. C. L i t e a n u [10].

## 2. Partea experimentală

Determinările potenţiometrice directe şi titrările potenţiometrice s-au efectuat într-o celulă de sticlă cu suprafaţa de aproximativ 20 $cm^2$ ce conţinea soluţia de analiză (*a*) în contact cu un strat de alcool izoamilic (1 cm înălţime — *b*) saturat cu soluţie $10^{-3}$ M HCl (fig. 1).

Valorile potenţialului la determinările potenţiometrice şi modificarea potenţialului de interfaţă din timpul titrării au fost preluate de către doi electrozi identici de calomel măsurîndu-se cu ajutorul unui potenţiometru cu instrument de zero t.e.m. a următorului lanţ electrochimic :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| +ESC | Membrana: alcool izoamilic saturat cu o soluţie $10^{-3}$ M HCl de concentraţie fixă în $H^+$ | Soluţia test de concentraţie variabilă în $H^+$ | | ESC— |
| *Faza 3* | *Faza 2* | *Faza 1* | | |

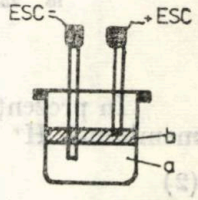



Fig. 1. — Instalaţie pentru măsurarea potenţialelor de interfaţă.

Determinările potențiometrice directe și titrările potențiometrice pot fi efectuate și cu un electrod de tip Ruzička și Tjell [14] în care membrana lichidă este alcool izoamilic saturat cu o soluție de HCl $10^{-3}$ M și unde ionul de hidrogen reprezintă specia electroactivă.

### 2.1. Funcția de electrod

T.e.m. a lanțului electrochimic redat mai sus este dată de relația:

(1) $$E_1 = E_0 + 0{,}059 \log [H^+] = E_0 - 0{,}059\ pH.$$

În fig. 2 este redată funcția electrodică sub forma graficului $E$ [mV] funcție de lg ($H^+$) [mol/l].

Electrodul răspunde nernstian în domeniul de concentrații $10^{-1}$...$10^{-5}$ M HCl. Panta $\Delta E/\Delta pH$ este de 60 mV/decadă de concentrații la 25°C. În timp, electrodul indicator nu răspunde reproductibil, datorită transferului de ioni de hidrogen dintr-o fază în alta.

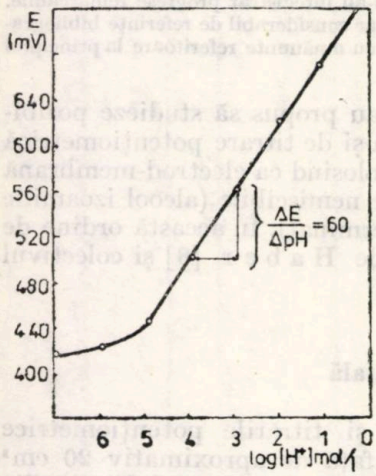



Fig. 2. — Răspunsul electrodului-membrană [$H^+$] sensibil în stare lichidă pentru soluții apoase de HCl la 25°C.

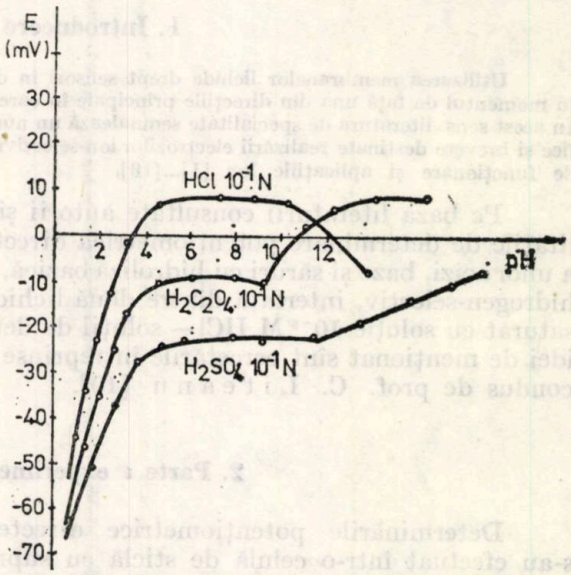



Fig. 3. — Funcțiile de electrod obținute la titrarea soluțiilor $10^{-1}$N de HCl, $H_2SO_4$ și $H_2C_2O_4$ cu soluție 1M, KOH.

### 2.2. Selectivitatea electrodului

În prezența unui cation interferent $M^{z+}$ t.e.m. măsurată cu electrodul-membrană $H^+$ este dată de relația:

(2) $$E_I = E_0 + 0{,}059 \log ([H^+] + K_{H+,} [M^{z+}]^{1/z}).$$

T.e.m. numai a cationului interferent rezultă atunci cînd $[H^+] = 0$, adică

(3) $$E_{II} = E_0 + 0{,}059 \log (K_{H+,} M^{z+}[M^{z+}]^{1/z}).$$

Scăzînd ecuația (2) din (3) se obține

$$(4) \qquad E_{II} - E_I = 0{,}059\,(\log K_{H+,\,M^{z+}} + \log [M^{z+}]^{1/z} - \log [H^+])$$

de unde rezultă

$$(5) \qquad \log K_{H+,\,M^{z+}} = \frac{E_{II} - E_I}{0{,}059} + \log [H^+] - \log [M^{z+}]^{1/z}\,.$$

Valorile $K_{H+,\,M^{z+}}$ s-au calculat pentru $[H^+]=[M^{z+}]=10^{-1}$ M, unde $M^{z+}$ reprezintă cationii $Na^+$, $K^+$ sau $NH_4^+$. Valorile constantelor de selectivitate sînt de ordinul $10^{-0,5}$ iar valoarea potențialului $E_{II}$ se modifică în timp ca urmare a deplasării cationilor din faza apoasă în faza organică.

Rezultă că electrodul-membrană $H^+$ sensor funționează numai ca electrod indicator neavînd caracteristicile unui electrod ion-selectiv.

Electrodul-membrană $H^+$ sensor a fost utilizat totuși cu bune rezultate într-o serie de titrări potențiometrice. Funcțiile de electrod obținute pentru titrarea soluțiilor 0,1 N de HCl, $H_2SO_4$ și $H_2C_2O_4$ cu o soluție 1 N de KOH sînt redate în fig. 3.

Valorile pH-ului au fost măsurate cu un electrod de sticlă atașat la un pH-metru, simultan cu valorile potențialului de interfață.

Din compararea funcției de electrod obținute prin diluarea HCl, cu funcțiile de electrod obținute prin titrarea acizilor menționați cu o soluție de KOH rezultă că interfața ion—sensor răspunde nernstian și prezintă caracteristici selective pînă la concentrații de $10^{-2}...10^{-3}$ M în acid cînd concentrația în KCl, în soluție, este nesemnificativă.

Pe măsură ce concentrația în ioni de $H^+$ scade (pH → 7) iar concentrația în KCl crește, se constată o diminuare crescîndă a caracteristicilor selective ca urmare a interferenței pe care o produce ionul de potasiu și deci răspunsul electrodului nu este nernstian.

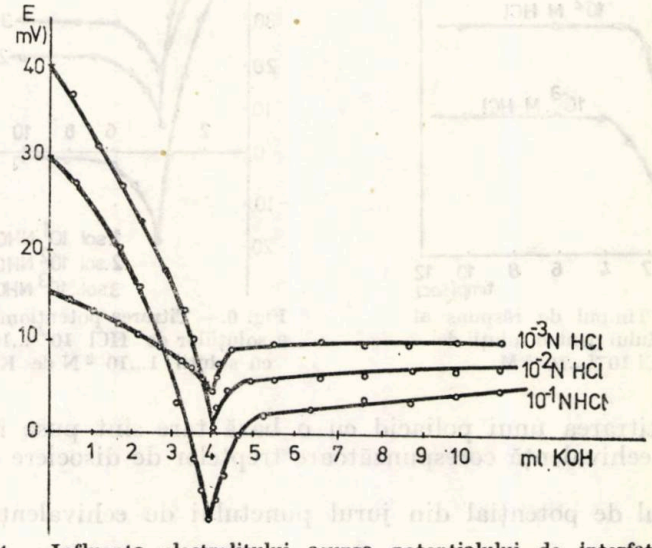



Fig. 4. — Influența electrolitului asupra potențialului de interfață.

Prin titrarea unor soluții ($10^{-1}$...$10^{-3}$ M) pe un fond de KCl (0,1 M) se constată o modificare a potențialelor de interfață în funcție de concentrația în acid fără însă a se modifica poziția punctului de echivalență (fig. 4).

Constatările menționate mai sus atestă faptul că electrodul-membrană ion—sensor nu posedă caracteristicile unui electrod ion-selectiv.

### 2.3. Timpul de răspuns

Timpul de răspuns s-a evaluat prin măsurarea t.e.m. funcție de timp pentru diferite concentrații în acid ; a rezultat foarte scurt, fiind cuprins între 3 și 5 sec (fig. 5).

### 2.4. Titrarea potențiometrică a unor acizi

Electrodul $H^+$ sensor a fost utilizat cu rezultate bune ca electrod indicator într-o serie de titrări potențiometrice ale unor acizi cu baze.

În fig. 3 sînt redate curbele de titrare potențiometrică ale HCl, $H_2SO_4$ și $H_2C_2O_4$, de concentrații $10^{-1}$ N, cu o soluție 1 N de KOH, iar în fig. 6... 8 sînt reprezentate curbele de titrare potențiometrică a HCl, $H_2C_2O_4$ și $(COOH)_2$ $(CHOH)_2$, de concentrații $10^{-1}$...$10^{-3}$ N, cu o soluție 1 N de KOH. Din fig. 3, 6...8 se constată următoarele :

a) Curbele de titrare obținute cu electrodul-membrană $H^+$ sensor au o formă apropiată de cele obținute prin potențiometrie clasică.

b) Punctul de echivalență se localizează foarte bine pentru concentrații cuprinse între $10^{-1}$ și $10^{-4}$ N.

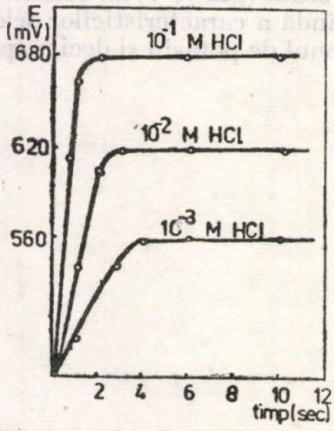



Fig. 5. — Timpul de răspuns al electrodului pentru soluții de HCl $10^{-1}$...$10^{-3}$ M.

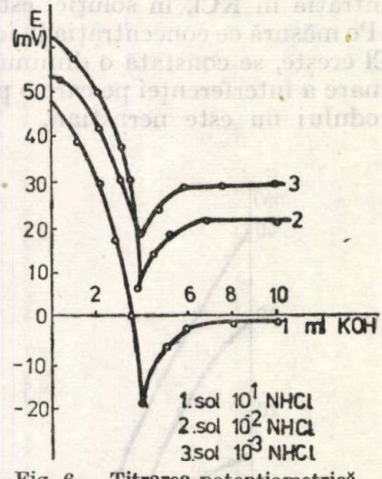



Fig. 6.— Titrarea potențiometrică a soluțiilor de HCl $10^{-1}$...$10^{-3}$ N cu soluții 1...$10^{-2}$ N de KOH.

c) În titrarea unui poliacid cu o bază tare sînt puse în evidență punctele de echivalență corespunzătoare treptelor de disociere ale acidului respectiv.

d) Saltul de potențial din jurul punctului de echivalență este bun ($\approx$ 80 mV).

e) La soluțiile cu concentrații de $10^{-4}$ N, pentru localizarea punctului de echivalență este necesară o interpolare.

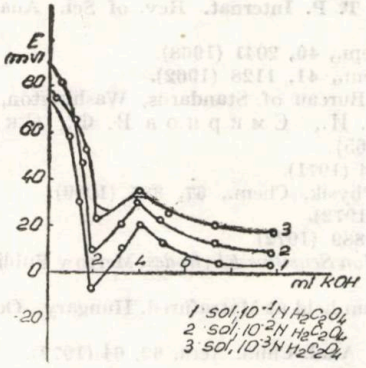



Fig. 7. — Titrarea potențiometrică a soluțiilor $10^{-1}$...$10^{-3}$ N de $H_2C_2O_4$ cu soluții 1...$10^{-2}$ N de KOH.

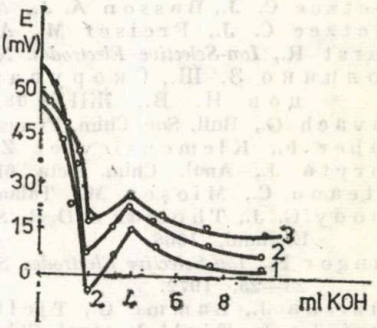



Fig. 8. — Titrarea potențiometrică a soluțiilor $10^{-1}$...$10^{-3}$ N de acid tartric cu soluții 1...$10^{-2}$ N de KOH.

În tabelul 1 sînt redate comparativ rezultatele obținute la titrarea soluțiilor de acizi de concentrație 0,1 N cu o soluție 1 N de KOH, prin metoda conductometrică și metoda potențiometrică folosind electrodul-membrană $H^+$ sensor.

**Tabelul 1**

| Acidul utilizat la titrarea a 40 ml sol. 0,1 N | Volumul de sol. 1 N de KOH consumat | |
|---|---|---|
| | Metoda cu electrod ion-sensor | Metoda conductometrică |
| HCl | 4,05 | 4,01 |
| $H_2SO_4$ | 4,02 | 3,98 |
| $H_2C_2O_4$ | 4,03 | 4,01 |

## 3. Concluzii

Electrodul-membrană $H^+$ sensor în stare lichidă, studiat, prezintă o funcție de electrod nernstiană pentru $H^+$ în domeniul de concentrații $10^{-1}$...$10^{-5}$ N. Timpul de răspuns este foarte scurt. Selectivitatea electrodului în raport cu ionii de potasiu, sodiu și amoniu este nesatisfăcătoare și deci electrodul nu poate fi utilizat ca electrod ion-selectiv pentru determinări în prezența acestor ioni.

Precizia titrării este aceeași ca și în cazul titrărilor conductometrice sau pH-metrice.

*Primită la 10 februarie 1979*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de chimie anorganică și analitică*

## BIBLIOGRAFIE

1. Buck R. P., Anal. Chem., **44**, 270 R (1972).
2. Buckingham A. D., West T. S., M. T. P. Internat. Rev. of Sci. Analytical Chemistry, Part 1, **12** (1973).
3. Coetzee C. J., Basson A. J., Anal. Chem., **40**, 2041 (1968).
4. Coetzee C. J., Freiser M., Anal. Chem., **41**, 1128 (1962).
5. Durst R., *Ion-Selective Electrodes*. National Bureau of Standards, Washington, 1969.
6. Голинко З. Ш., Скоруваров Д. И., Смирнов В. Ф., Сквор-цов Н. В., ЖПХ, **38**, 271 (365).
7. Gavach G, Bull. Soc Chim. France, **9**, 3394 (1971).
8. Haber F., Klemensievicz Z., Z. Physik. Chem., **67**, 385 (1909).
9. Koryta J., Anal. Chim. Acta, **61**, 984 (1972).
10. Liteanu C., Mioșcu M., Talanta, **19**, 889 (1972).
11. Moody G. J., Thomas J. D. R., *Selective Ion Sensitive Electrodes*. Merrow Publishing, England, 1968.
12. Pungor E., *Ion-Selective Electrodes*. Symposium held at Mátrafüred, Hungary, October, 23—25, 1972.
13. Ruzička J., Lamme G., Tjell J. C., Anal. Chim. Acta, **62**, 64 (1972).
14. Ruzička I., Tjell I., Anal. Chim. Acta, **49**, 346 (1970).
15. Srinivasan K., Rechnitz G. A., Anal. Chem., **41**, 1203 (1969).

## $H^+$-MEMBRANE ELECTRODE AS A SENSOR FOR THE POTENTIOMETRIC TITRATION OF SOME ACIDS, BASES AND SALTS WITH BASIC HYDROLYSIS (I)

(Summary)

The results obtained using as $H^+$ electrode sensor of the interface formed between the alcohol saturated with $10^{-3}$ M HCl and testing solution are reported.

From the obtained data the electrode is found to show a nernstian response within the $10^{-1}...10^{-5}$ M HCl concentration range, in the absence of $K^+$, $Na^+$, $NH_4^+$, and may be used with good results for the titration of some acids and salts with basic hydrolysis.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.K. 661.183.123

# DIE SELEKTIVE QUELLUNG DER MIT $Th^{4+}$ UND $UO_2^{2+}$ BELADENEN HARZEN IN LÖSUNGSMITTELGEMISCHEN

VON

AL. CECAL

## 1. Einleitung

Die selektive Quellung des Harzes in verschiedenen Wasser—organische Lösungsmittel Mischungen sowie die Faktoren welche sie beeinflüßen, bildet den Studium mehrerer Verfasser [1]...[16].

So stellte man fest, daß die Änderung des Wasser—organischen Lösungsmittelverhältnißes zur Änderung der hydratisierten Zustandes des Metallions sowie des Harzes führt, welche eine Änderung der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches, die von Harz absorbiert wurden, als Effekt hat. Die selektive Quellung des Harzes, d.h. die Neigung des Harzes das Wasser vorwiegend aus dem iniziallen Wasser—organischen Lösungsmittelgemisch zu absorbieren, Tendenz die durch die Abnahme der Polarität des organischen Lösungsmittel beschleunigt wird, ist den solvatierten und hydratierten Eigenschaften des aus den funktionellen Gruppen des Harzes fixierten Ions, als auch des Gegenions zurückzuführen [17]. Gleichzeitig der selektive Solvatationsprozeß der Harzen mit austauschenden Ionen, die im Wasser—organischen Lösungsmittelgemisch, mit verschiedenen Kationen und Anionen geladen sind, ist häftig von der Präsentz eines Elektrolyts beeinflußt, der markent von dem Aktivitätskoeffizient abhängt. Auch die Eigenart des Gegenions kann die Quellungskapazität beeinflüßen.

In dieser Arbeit versucht man den komplexen Prozeß der Solvatierung des Dowex 50WX8 Harzes mit veränderlichen Ionen, welche, separat, entweder mit $Th^{4+}$ oder mit $UO_2^{2+}$ in verschiedenen Wasser—organische Lösungsmittelmischungen geladen ist, zu erlautern. In diesem Zweck wurden folgende organische Lösungsmittel gewählt: Methanol, Äthanol, Propanol, Äthylenglykol und Glyzerin. Man versuchte sowohl den Beitrag des organischen Lösungsmittels als auch den Einfluß des an dem sulfonischen funktionellen Gruppe des gegebenen Harzes gebundenen Ions, in erster Reihe $Th^{4+}$ und $UO_2^{2+}$ auf den selektiven Quellungsprozeß des studierten beladenen Harzen zu heben.

## 2. Experimenteller Teil

Zur Durchführung des Versuches, nahm man zuerst 200 g Dowex 50WX8 Kationenaustauscher vom Polystirol-Divinylbenzolsulfonsäure Typ mit 8% Divinylbenzol der mit Wasser gewaschen wurde und in einer Glassäule beführt wurde, auf die man 1 L 2N NaOH Lösung, 1 L Wasser und 1 L 2N $HNO_3$ Lösung hinzugefügt hat. Nachher wurde die Säulen mit Harz, mit 2 L 2N $HNO_3$ Lösung behandelt. Wenn bis zur Hinzufügung

des Methanols ging die Auflösung rasch vor, nach dem Zusatz des $HNO_3$, ging die Auflösung sehr langsam vor. Dann wird die harzhaltige Säule wieder mit Wasser gewaschen, nachdem nahm man das Harz aus der Säule aus, filtrierte es durch einem Aussaugetrichter und fortsetzend wusch man das filtrierte Harz mit Wasser, bis die Waschlösung einem pH-Wert = 7 erreicht hat. Das so erhaltene Harz wurde in einem Trockenschrank bis 130°C, 24 Stunden, getrocknet und in einem mit $P_2O_5$ gefülten Exikator mit Vakuum aufbewahrt.

Die Kapazität des getrockneten Harzes ($5{,}15 \times 10^{-3}$ Ionen g $H^+$/g getrocknetes Harz) wurde durch die Elution einer Menge desselben (1 g) mit einer bekannten Menge vom 0,1 NaOH bestimmt, Operation nach der man den Überschuß der Base mit 0,1 N HCl titrierte.

Nachher setzte man eine $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$ und $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Lösung an, mit doppelter Konzentration betreffs der entsprechend des RH Harzes äquivalenten Konzentration mit welcher man nachher, separat, die früher vorbereitete Dowex 50WX8 Harzenmengen behendelte :

$$4\,RH + Th^{4+} \rightarrow R_4Th + 4H^+, \quad 2RH + UO_2^{2+} \rightarrow R_2UO_2 + 2H^+.$$

Nachdem man die $Th^{4+}$ und $UO_2^{2+}$ Lösungen mehrmals nacheinander durch die Ionenaustauschersäule führte, die neu erhaltene Harze der $R_4Th$ und $R_2UO_2$ Form wurden wieder, wie vorher, gewaschen und schließlich, ebenfalls in einem Exikator mit Vakuum, der $P_2O_5$ enthielt, aufbewahrt.

Sicherheitshalber, prüfte man ob die zwei Harzformen, $R_4Th$ und $R_2UO_2$, mit den betreffenden Kationen entsprechend geladen wurden, in Mengen die mit der theoretischen Äquivalenz stimmen. In diesem Zweck, die $Th^{4+}$ und $UO_2^{2+}$ Kationen aus den beiden Harzen, werden durch Auflösung derselben mit $HNO_3$ (1 N) entfernt, nachher wurden sie gravimetrisch als $ThO_2$ oder $U_3O_8$ dosiert [18.] Der Unterschied zwischen den theoretischen und praktischen Daten war unter 5%.

Die Versuche für den Studium der Harzquellung wurden folgender masse durchgeführt. Man hat Lösungsgemische: Wasser—Methanol, Wasser—Äthanol, Wasser—Propanol, Wasser—Äthylenglykol und Wasser—Glyzerin mit verschiedenen Molenbrüchen realisiert. In Polyethylenflaschen mit Deckel wurden 1 g Harze die mit $Th^{4+}$ oder $UO_2^{2+}$ geladen waren, gewogen, auf welche man immer 40 ml Lösung mit Lösungsmittel gemischen goß, deren Molenbruch ($x_s$) bekannt war. Die bedeckten Flaschen wurden 3...4 Stunden geschüttelt nachher wurde ihr Inhalt quantitativ durch die mit vorher bestimmten Tarra Filtertiegel gegossen, die die mit dem Lösungsmittelgemisch zusammengefügten Harze aufhielt. Dann wurden diese Tigel mit den filtrierten Harze in speziellen metallischen Epruveten gelegt und 20 Min bei 16 000 U/Min einem Zentrifugalprozeß unterworfen um die an der Oberfläche des Ionenaustauscher absorbierten Lösungsmitteln zu entfernen. Nach dem Zentrifugalprozeß wurden die Filtriertiegel wieder gewogen. Dann bestimmte man nach der Karl Fischer Methode, den Inhalt des Wassers, der von betreffenden Harz absorbiert wurde und durch die Differenz erhälte man die Menge des organischen Lösungsmittels der vom studierten Ionenaustauscher absorbiert wurde. Alle Substanzen waren analytisch rein.

## 3. Ergebnisse und Diskussionen

Die Versuchsergebnisse wurden graphisch in Abb. 1 und 2 dargestellt, wo sowohl die Quellung des mit $Th^{4+}$ und $UO_2^+$ beladene Harze (d.h, die Anzahl der Wasser- und organischen Lösungsmittelmolen die

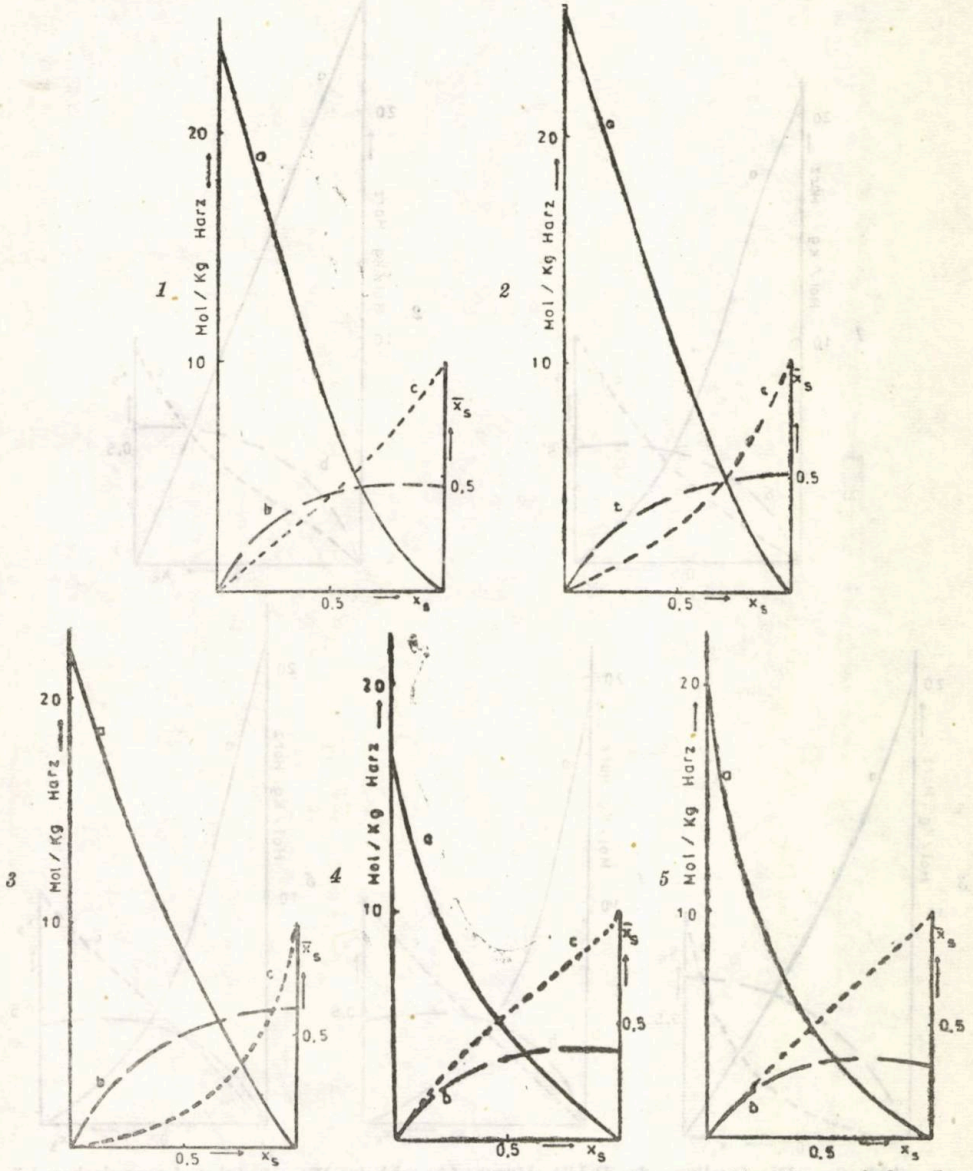



Abb. 1. — Die Quellung des $R_4Th$ Harzes (Anzahl der Wasser- (*a*) und organischen Lösungsmittelmolen (*b*)/g getrocknetes Harz) in Funktion von Molenbruch des organischen Lösungsmittels ($x_s$), sowie die Selektivität des organischen Lösungsmittels, (*c*) d.h, $x_s = f(x_s)$, für die Gemische : *1* — Wasser—Methanol, *2* — Wasser—Äthanol, *3* — Wasser—Propanol, *4* — Wasser—Äthylenglykol, *5* — Wasser—Glyzerin.

in 1 g getrocknetes Harz absorbiert wurden, als Funktion von dem Molenbruch $x_s$ des organischen Lösungsmittels aus dem anfänglichen Gemisch) als auch die Selektivität des Lösungsmittels (d.h. die gegenwärtige Abhängigkeit zwischen dem Molenbruch des organischen Lösungsmittels absorbiert

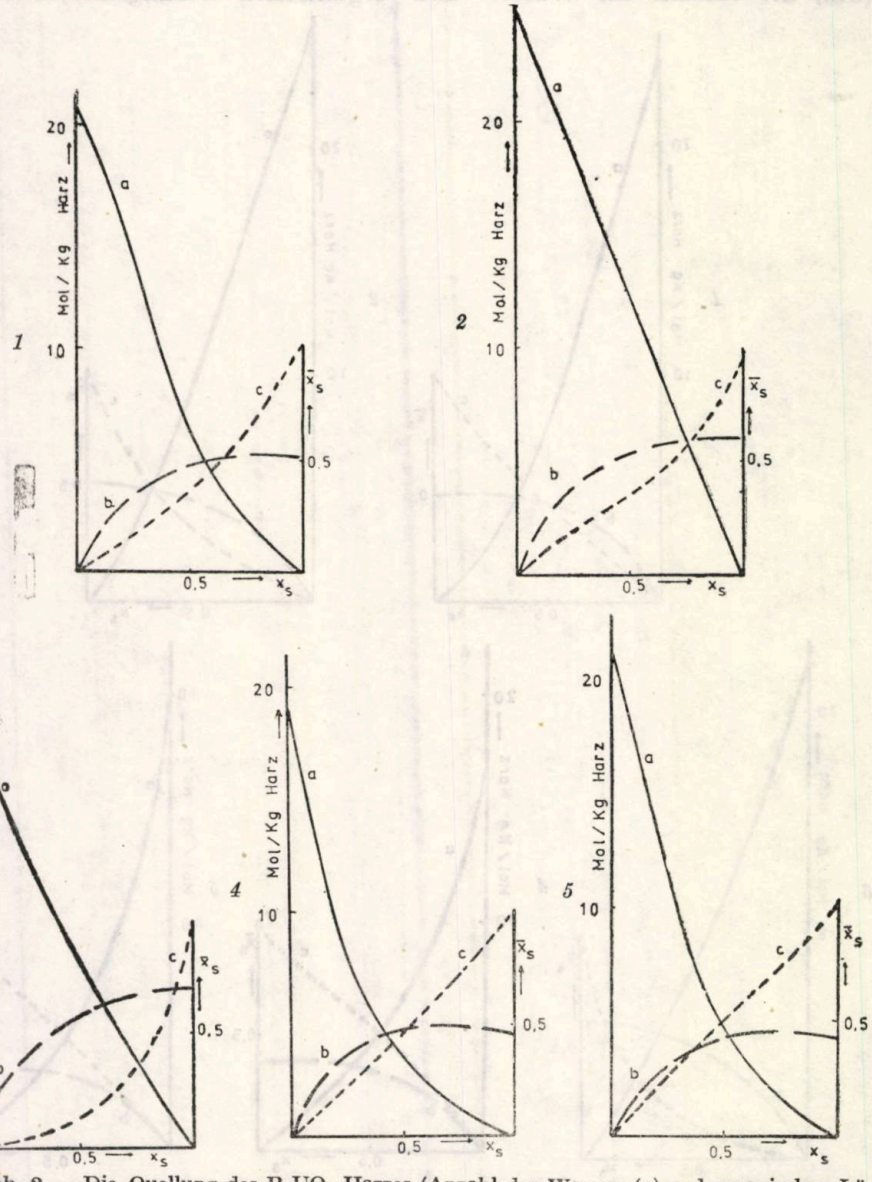



Abb. 2. — Die Quellung des $R_2UO_2$ Harzes (Anzahl der Wasser- (*a*) und organischen Lösungsmittelmolen(*b*)/g getrocknetes Harz) in Funktion von Molenbruch des organischen Lösungsmittels ($x_s$), sowie die Selektivität des organischen Lösungsmittels (*c*), $\bar{x}_s = f(x_s)$, für die Gemische : *1* — Wasser—Methanol, *2* — Wasser—Äthanol, *3* — Wasser—Propanol, *4* — Wasser—Äthylenglykol, *5* — Wasser—Glyzerin.

im Harz, $\bar{x}_s$, und dem Molenbruch desselben Lösungsmittels in anfänglichen Gemisch, $x_s$) dargestellt.

Qualitativ bemerckt man Differenzen was das Auftreten dieser Kurven betrifft, aber wie bei den vorher genannten Verfasser erhoben sich auch hier schwierige Probleme zu lösen, was die quantitative Ausdrücke des komplexen Quellungsprozeßes der Ionenaustauscher im Gegenwart der Lösungsmittelgemisches betrifft.

Beim Versuchen das oben erwähnte Phenomen quantitativ wiederzusetzen, R ü c k e r t und S a m m u e l s o n haben folgende Gleichung

$$\log\left(\frac{1-\bar{x}_s}{\bar{x}_s}\right) = p \log\left(\frac{1-x_s}{x_s}\right) + \log k \tag{1}$$

hergeleitet, wo $p$ und $k$ Konstante sind.

Nach M a r c u s und N a v e h [14] der Parameter $p$ aus der Gleichung (1) wäre nur von der Natur der Lösungsmittels abhängig, während $k$ sowohl von der Natur des organischen Lösungsmittels als auch von dem Typus des im betreffenden Kationenaustauscher gebundenen Gegenions abhängig seien.

Eine ähnliche Gleichung wurde auch von P a d o v a [20] vorgestellt. Beide Gleichungen sind nur teilweise schränkend, im bestimmten Grenzen anwendbar, so daß sie nicht verallgemeinert werden können und sie könnten nicht den komplexen Quellungsprozeß des Ionenaastauschers total beschreiben.

Trotzdem die Gleichung von R ü c k e r t und S a m m u e l s o n wurde in dieser Arbeit als Ausgangbasis, mit einigen Reserven, für die quantitative Ermittlung der Quellung der mit $Th^{4+}$ oder $UO_2^{2+}$ Ionen beladenen Harzen von dem Lösungsmittelgemischen: Wasser—Methanol, Wasser—Äthanol, Wasser—Propanol, Wasser—Äthylenglykol und Wasser—Glyzerin, genommen. Man erwähnt, bis jetzt wurde noch keine andere matematische Gleichung gegeben, die für den oben erwähnten Zweck anwendbar wäre. So anwendend die gegebene Gleichung für die hier, in dieser Arbeit, gefundenen experimentellen Daten, durch die Darstellung $\log [(1-\bar{x}_s)/\bar{x}_s]$ als Funktion von $\log [(1-x_s)/x_s]$ erhielt man Geraden zwischen einer Fehlergrenze von 3...4%, trotzdem vernachlässigend die terminalen Punkte für welche die Molenbrüche ($x_s$ und $\bar{x}_s$) größer als 0,85 und kleiner als 0,15 (Abb. 3 und 4) sind. Aus den Neigungen dieser Geraden wurden die Werte der Konstanten $p$ bestimmt, die in der Tabelle 1 zusammen mit den Werten des Dipolmoments für die verwendeten organischen Losungsmittel [21] wiedergegeben sind.

Aus dieser Tabelle stellt man eine Verhältnismässigkeit zwischen den experimentalgefundenen $p$ Werten und den Werten des Dipolmoments betreffend der reinen Lösungsmitteln, fest. Als man in Betracht zieht daß in allen experimentellen Serien desselbe Wasser—organisches Lösungsmittelverhältnis verwendet wurde, d.h. $V$ ml Wasser und $(40-V)$ ml organisches Lösungsmittel, die verschiedene vorher erwähnte Quellungs- und Selektivitätskurven sind nur der verschiedenen Absorbtion des organischen Lösungsmittel, von Harze zu bedanken, welches vom $p$ Parameter wiedergegeben ist. Die Verhältnismässigkeit zwischen diesem Parameter und dem Dipolmoment wurde wie folgt erklärt: die zwei $Th^{4+}$ und $UO_2^{2+}$ Kationen die

Tabelle 1

*Die Abhängigkeit des elektrischen Dipolmoments der verwendeten Lösungsmitteln mit dem p Parameter für die beiden Harze: $R_4Th$ und $R_2UO_2$*

| Lösungsmittelgemisch | μ(21) Debyes | $p(R_4Th)$ | $p(R_2UO_2)$ |
|---|---|---|---|
| Wasser—Propanol | 1,66 | 0,72 | 0,56 |
| Wasser—Äthanol | 1,69 | 0,94 | 0,68 |
| Wasser—Methanol | 1,70 | 1,07 | 0,83 |
| Wasser—Äthylenglykol | 2,28 | 1,21 | 1,05 |
| Wasser—Glyzerin | 2,30 | 1,29 | 1,10 |

separat an den Dowex 50WX8 Harz gebunden sind, werden sie in einer vielgrößen Stufe von den Lösungsmittelmolekülen solvatiert, da ihre Dimensionen unvergleichbar kleiner als jene der $R\text{-}SO_3^-$ Makromolekülarrestes sind. Je polärer das organische Lösungsmittel ist, desto mehr solcher Moleküle

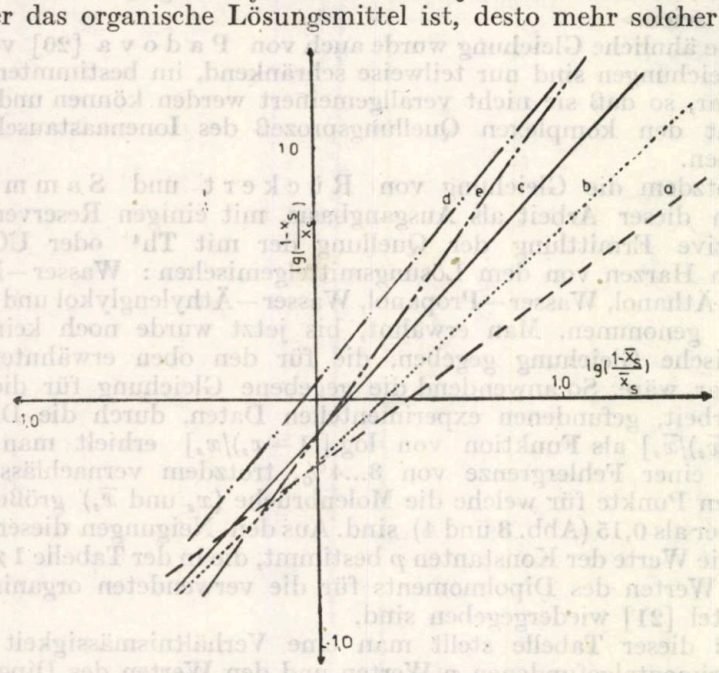



Abb. 3.—Die Abhängigkeit des log $[(1-\bar{x}_s)/\bar{x}_s]$ von log $[(1-x_s)/x_s)]$ für das $R_4Th$ Harz in verschiedenen Mischungen: *a*—Wasser—Propanol, *b* — Wasser—Äthanol, *c* —Wasser-Methanol, *d*—Wasser — Äthylenglykol, *e* — Wasser—Glyzerin.

werden diese $Th^{4+}$ und $UO_2^{2+}$ Kationen umkreisen; gleichzeitig werden betreffend weniger absorbierte organische Moleküle im inneren des gegebenen Harzes existieren. Also ist der Dipolmoment des organischen Lösungsmittels größer, ist auch der Wert des *p* Parameter größer und als Folge, die Nummer solcher organischen Moleküle von Ionenaustauscher

absorbiert ist geringer, also die Solvatierung der gegebenen Harzes mit diesen ist kleiner.

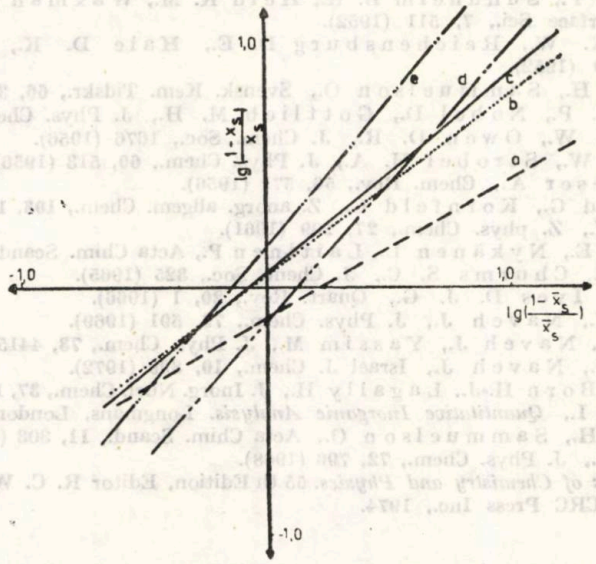



Abb. 4 — Die Variation des log $[(1-\bar{x}_s)/\bar{x}_s]$ als Funktion von log $[(1-x_s)/x_s]$ für das $R_2UO_2$ Harz, in verschiedenen Mischungen: *a* — Wasser — Propanol, *b* — Wasser—Äthanol, *c*-Wasser—Methanol, *d* — Wasser — Äthylenglykol, *e* — Wasser—Glyzerin.

In dieser Ideenfolge die Quellung der beiden Harzen: $R_4Th$ und $R_2UO_2$, werden serienmässig abnehmen: Propanol > Äthanol > Methanol > Äthylenglykol > Glyzerin. Gleichzeitig bemerkt man eine konstante Differenz durch den *p* Parameter ausgedrückt zwischen den Solvatierungsgrad des mit $Th^{4+}$ und $UO_2^{2+}$ beladenen Harzes. Dies kann man folgendermasse erklären: der $Th^{4+}$ Ion hat einen vielkleineren Ionenradius als der $UO_2^{2+}$ Ion und wird von einer größeren Anzahl von organischen Lösungsmittelmoleküle solvatiert und als Folge (für dasselbe Wasser—organischen Lösungsmittelverhältnis) in diesem Fall werden wenigere von Harz absorbierte organische Moleküle existieren als im Falle des mit Uranyl beladenen Ionenaustauscher.

Aus den vorher erwähnten experimentellen Daten konnte man keine physische Erklärung für den *k* Parameter aus der Gleichung (1) finden, wahrscheinlich könnte dies von anderen Faktoren beeinflußt werden, z.B. das Retikulierungsgrad des Harzes, das Vorhandensein einiger Elektrolyts im Lösungsmittelgemisch, u.s.w.

Der Verfasser dankt Herren Prof. Dr. H.-J. Born und Dr. J. I. Kim aus dem Institut für Radiochemie der Technischen Universität, München, für die großzügige Förderung dieser Arbeit und der „Alexander von Humboldt" Stiftung aus Bonn-Bad Godesberg (B.R.D.) für ihre Hilfe und Unterstützung.

*Eingegangen am 15. Dezember 1978*

*Technische Hochschule, Jassy,*
*Lehrstuhl für Anorganische und*
*Analytische Chemie*

## LITERATURVERZEICHNIS


1. Gregor H. P., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1293 (1948).
2. Gregor H. P., Sundheim B. R., Held K. M., Waxman M. H., J. Colloid Interface Sci., **7**, 511 (1952).
3. Pepper K. W., Reichensburg D. E., Hale D. K., J. Chem. Soc., 3129 (1952).
4. Rückert H., Sammuelson O., Svensk. Kem. Tidskr., **66**, 337 (1954).
5. Gregor H. P., Nobel D., Gottlieb M. H., J. Phys. Chem., **59**, 10 (1955).
6. Davies C. W., Owen D. R., J. Chem. Soc., 1676 (1956).
7. Gable R. W., Strobel H. A., J. Phys. Chem., **60**, 513 (1956).
8. Streitwieser A., Chem. Rev., **56**, 571 (1956).
9. Rothmund G., Kornfeld G., Z. anorg. allgem. Chem., **103**, 129 (1958).
10. Ohtaki H., Z. phys. Chem., **27**, 209 (1961).
11. Sjöström E., Nykänen L., Laitinen P., Acta Chim. Scand., **16**, 392 (1962).
12. Arnold R., Churms S. C., J. Chem. Soc., 325 (1965).
13. Frank F., Ives D. J. G., Quart. Rev., **20**, 1 (1966).
14. Marcus Y., Naveh J., J. Phys. Chem., **73**, 591 (1969).
15. Marcus Y., Naveh J., Yassim M., J. Phys. Chem., **73**, 4415 (1969).
16. Marcus Y., Naveh J., Israel J. Chem., **10**, 899 (1972).
17. Kim J. I., Born H.-J., Lagally H., J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, 1259 (1975).
18. Vogel A. I., *Quantitative Inorganic Analysis*. Longmans, London, 1964.
19. Rückert H., Sammuelson O., Acta Chim. Scand., **11**, 303 (1957).
20. Padova J., J. Phys. Chem., **72**, 796 (1968).
21. *** *Handbook of Chemistry and Physics*. 55 th Edition, Editor R. C. Weast, Published by CRC Press Inc., 1974.


## SOLVATAREA SELECTIVĂ A RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI DE TIPUL $R_4Th$ ȘI $R_2UO_2$ ÎN AMESTECURI DE SOLVENȚI

(Rezumat)


S-a studiat procesul de solvatare selectivă a unor rășini schimbătoare de ioni de tipul Dowex 50WX8 încărcate cu $Th^{4+}$ și cu $UO_2^{2+}$ în amestecuri de apă—metanol, apă—etanol, apă—propanol, apă—etilenglicol și apă—glicerină. Datele experimentale au fost interpretate cu ajutorul ecuației lui Rückert și Sammuelson, găsindu-se o corelație între parametrul *p* și momentul de dipol al solventului organic. S-a ajuns la concluzia că, cu cît valoarea momentului de dipol al solventului organic este mai mare, cu atît mai puține molecule din acest solvent se găsesc absorbite în interiorul rășinii date, fiind mai accentuat deci gradul de hidratare decît cel de solvatare al acesteia. Totodată s-au constatat diferențe între valorile parametrului *p* în cadrul aceluiași amestec de apă—solvent organic, dar pentru două rășini diferite : $R_4Th$ și $R_2UO_2$, lucru explicat în principal prin gradul diferit de solvatare pe care-l au cei doi ioni, $Th^{4+}$ și $UO_2^{2+}$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 546.655

# METODĂ PENTRU DETERMINAREA CERIULUI (IV)

DE

M. FURNICĂ

## 1. Introducere

Din datele aflate în literatura de specialitate rezultă că reacția dintre *o*-fenilendiamină (*o*-FDA) și Ce (IV) a fost folosită fie la determinarea ceriului, fie la determinarea *o*-FDA. Astfel, S i m o n și Z y k a [1] au folosit această reacție la determinarea potențiometrică a Ce (IV), iar W e a r n și K i n g h o n [2] la determinarea colorimetrică a *o*-FDA.

Într-o lucrare anterioară [3] am folosit reacția dintre Ce (IV) și *o*-FDA la determinarea spectrofotometrică a Ce (IV), în mediu acid.

În această Notă se prezintă datele obținute la determinarea Ce (IV) prin intermediul undei polarografice a produsului de oxidare al *o*-FDA obținut în reacția cu Ce (IV).

## 2. Partea experimentală

Pentru determinarea Ce (IV) prin acest procedeu s-au folosit, în cea mai mare parte, parametrii stabiliți într-o lucrare anterioară [4].

Concentrația soluțiilor în Ce (IV) s-a determinat în funcție de înălțimea undei polarografice a produsului de oxidare al *o*-FDA, fiind mai mare decît cea folosită la determinarea spectrofotometrică a Ce (IV), pe baza aceleiași reacții. Probabil că din această cauză nu s-au obținut rezultate satisfăcătoare la desfășurarea reacției în mediul acid. Rezultate bune s-au obținut în cazul soluțiilor cu pH de valori mai mari. Pentru a preîntîmpina hidroliza, soluția inițială de sulfat ceric s-a preparat în acetat de sodiu 2M, în care, după cum se știe, Ce (IV) se află în stare de ion complex [5]. Pentru efectuarea reacției s-a folosit o soluție apoasă și proaspătă de *o*-FDA 0,1 M.

Determinările polarografice s-au efectuat la un polarograf LP-55, folosind ca electrod polarizabil electrodul picător de mercur, iar ca electrod nepolarizabil electrodul de calomel saturat, conectat la celula polarografică printr-o punte electrolitică de agar-agar în soluție saturată de azotat de potasiu. Pentru îndepărtarea oxigenului din soluția supusă polarografierii s-a trecut un curent de hidrogen, timp de 20 min, înainte de înregistrarea curbei polarografice.

Pentru obținerea curbelor polarografice s-a procedat în felul următor : În mai multe baloane cotate, de 25 ml, s-au introdus diferite volume (pînă la 2 ml) din soluția inițială de Ce (IV) $5.10^{-2}$ M, peste care s-au adăugat 2,5 ml soluție de *o*-FDA 0,1 M, 12,5 ml soluție tampon acetat—acid acetic 0,2 M, pH=6, 2,5 ml soluție de $NaNO_3$ 1 M, 1 ml gelatină 0,25%, 5 ml alcool și s-a completat la marcă cu apă distilată. Forma curbelor polarografice obținute în aceste condiții se poate urmări în fig. 1, iar variația mărimii undei polarografice în funcție de concentrația soluțiilor de Ce (IV), la diferite sensibilități ale galvanometrului, este redată în tabelul 1.

**Tabelul 1**

*Variația înălțimii undei polarografice a soluțiilor de Ce(IV) cu o-FDA în funcție de concentrația Ce(IV), la diferite sensibilități ale galvanometrului*

| Concentrația Ce(IV) ($x$) mol/l | Sens. galv. | $h$ mm | $i_d$ ($y$) μA |
|---|---|---|---|
| $4.10^{-3}$ | 1/30 | 47 | 3,162 |
| $3.10^{-3}$ | 1/30 | 36 | 2,376 |
| $2.10^{-3}$ | 1/30 | 24 | 1,584 |
| $1{,}5.10^{-3}$ | 1/30 | 18 | 1,188 |
| $1.10^{-3}$ | 1/30 | 12 | 0,792 |
| $0{,}5.10^{-3}$ | 1/10 | 18,5 | 0,407 |
| $0{,}4.10^{-3}$ | 1/10 | 16 | 0,352 |
| $0{,}2.10^{-3}$ | 1/5 | 17,5 | 0,191 |
| $0{,}1.10^{-3}$ | 1/5 | 8,5 | 0,093 |

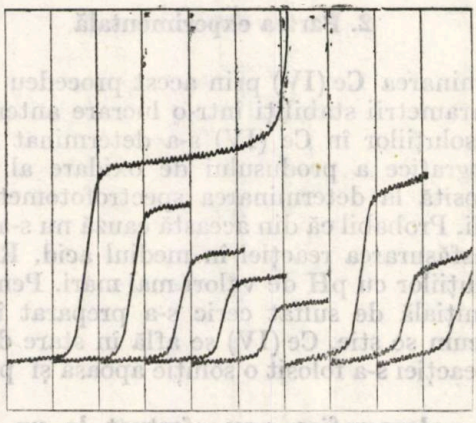


Fig. 1. — Undele polarografice ale soluțiilor de Ce(IV) : 4 ; 3 ; 1,5 și respectiv $1.10^{-3}$ M, cu exces de *o*-FDA.

Ecuația dreptei celei mai probabile are forma :

$y = 0{,}016 + 787{,}302x$, ($s = 0{,}012$, $ts = 0{,}028$ la probabilitatea de 0,95).

Se observă că în domeniul de concentrații cuprins între $4.10^{-3}$ și $1.10^{-4}$ mol/l există o dependență liniară între curentul polarografic și concentrația Ce (IV) (fig. 2).

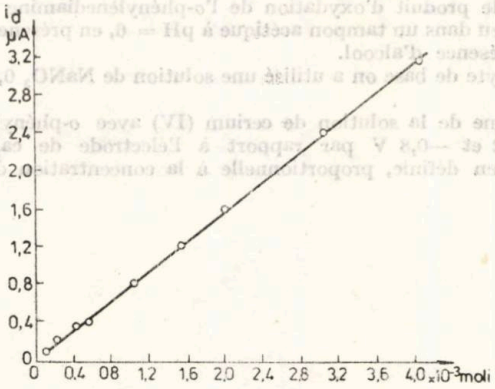



**Fig. 2. — Variația curentului polarografic al soluțiilor de Ce (IV) cu *o*-FDA în funcție de concentrația Ce (IV).**

Metoda a fost aplicată la analiza unor soluții cu conținut cunoscut în Ce (IV). Din prelucrarea statistică a datelor obținute a rezultat că această metodă poate fi folosită în scopuri analitice.

## 3. Concluzii

S-a stabilit că Ce (IV) reacționează imediat și cantitativ cu *o*-FDA într-un amestec tampon acetat—acid acetic avînd pH = 6.

Produsul de oxidare al *o*-FDA rezultat în această reacție produce o undă polarografică bine conturată în domeniul de potențial cuprins între —0,4 și —0,7 V, în raport cu electrodul de calomel saturat.

Înălțimea undei polarografice a soluțiilor de Ce (IV) cu exces de *o*-FDA fiind proporțională cu concentrația Ce (IV), poate servi la determinarea acestuia, în domeniul de concentrații cuprins între $4.10^{-3}$ și $1.10^{-4}$ mol/l.

*Primită la 7 aprilie 1978*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de chimie fizică*

## BIBLIOGRAFIE

1. Simon V., Zyka J., Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 571 (1956).
2. Wearn E. W., Kinghon R., Analyst, 85, 766 (1960).
3. Papafil M., Furnică M., Furnică D., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, X, 2, 131 (1964).
4. Papafil M., Furnică M., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, VIII, *1*, 191 (1962).
5. Agarwal O. P., Kapoor R. C., Talanta (London), 10, 816 (1963).

## MÉTHODE DE DÉTERMINATION DU CÉRIUM (IV)

(Résumé)

On propose une méthode polarographique de dosage du cerium (IV) par l'intermédiaire du palier donné par le produit d'oxydation de l'*o*-phénylènediamine avec les ions cériques.

La réaction a lieu dans un tampon acétique à pH = 6, en présence d'un excès d'*o*-phénylènediamine et en présence d'alcool.

Comme électrolyte de base on a utilisé une solution de $NaNO_3$ 0,1 M, contenant 0,001% de gelatine.

Le polarogramme de la solution de cerium (IV) avec *o*-phénylènediamine (pH = 6), enregistré entre — 0,2 et —0,8 V par rapport à l'électrode de calomel saturée, met en évidence une onde bien définie, proportionnelle à la concentration des ions cériques (entre $4.10^{-3}$ et $1.10^{-4}$ M).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 532.131; 546.21

# VISCOZITATEA SOLUŢIILOR BINARE CU DIMETILSULFOXID

DE

N. AELENEI

## 1. Introducere

Cîteva sisteme, în care unul din componenţi este dimetisulfoxidul (DMSO), au fost analizate în literatură în privinţa funcţiilor termodinamice de exces [1], [2]. În lucrarea de faţă se studiază aceste sisteme precum şi alte sisteme conţinînd DMSO, în privinţa comportării la curgere viscoasă şi se încearcă verificarea aplicabilităţii unor relaţii teoretice ce stabilesc o conexiune între funcţiile termodinamice de exces şi comportarea neideală în viscozitate [3], [5].

## 2. Partea experimentală

S-a determinat viscozitatea soluţiilor binare avînd drept component (*1*) DMSO şi component (*2*) : alcool metilic, dioxan, benzen, tetraclormetan (TCM), nitrobenzen şi dimetilformamidă (DMF).

Măsurătorile s-au efectuat la 25° ± 0,02°C într-un viscozimetru de diluţie cu nivel suspendat. Viscozitatea dinamică a componenţilor puri şi soluţiilor s-a evaluat cu relaţia :

$$\eta = Ad\tau - B\frac{d}{\tau}, \tag{1}$$

unde $\eta$ este viscozitatea dinamică, $d$—densitatea lichidului la temperatura de lucru, $\tau$—timpul de scurgere prin capilară iar $A$ şi $B$ — constante de calibrare ale viscozimetrului (pentru $d$ exprimat în $g.cm^{-3}$ şi $\tau$ în sec., $A = 0{,}005077$ şi $B = 0{,}00424$).

Densitatea componenţilor puri s-a determinat picnometric şi este prezentată în tabelul 1, împreună cu valorile viscozităţii dinamice şi indicelui de refracţie, pentru temperatura de 25°C. Valorile indicelui de refracţie au fost determinate cu un refractometru Abbe model G, termostatat la 25° ± 0,02°C.

**Tabelul 1**

*Unele constante fizice ale solvenților utilizați, la 25°C*

| Solvent | $n_D$ | $d$ g cm$^{-3}$ | $\eta$ cP |
|---|---|---|---|
| Dimetilsulfoxid | 1,4766 | 1,0936 | 1,975 |
| Alcool metilic | 1,3267 | 0,7860 | 0,541 |
| Benzen | 1,4981 | 0,8737 | 0,596 |
| Tetraclormetan | 1,4574 | 1,5839 | 0,890 |
| Nitrobenzen | 1,5500 | 1,1985 | 1,818 |
| Dimetilformamidă | 1,4281 | 0,9431 | 0,795 |
| Dioxan | 1,4203 | 1,0281 | 1,267 |

Densitățile soluțiilor s-au calculat din densitățile solvenților puri și datele referitoare la volumele de exces publicate în literatură [1], [6]...[9].

## 3. Rezultate și discuții

Valorile viscozităților dinamice pentru soluțiile binare, la 25°C, în funcție de fracția molară a DMSO, sînt prezentate în tabelul 2.

**Tabelul 2**

*Viscozitatea dinamică, $\eta$, [cP], la 25°C, pentru soluții binare cu DMSO*

| Sistem \ $x_{DMSO}$ | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DMSO—alcool metilic | 0,664 | 0,701 | 0,804 | 0,921 | 1,055 | 1,207 | 1,379 | 1,569 | 1,780 |
| DMSO—dioxan | 1,306 | 1,349 | 1,399 | 1,449 | 1,506 | 1,576 | 1,658 | 1,755 | 1,868 |
| DMSO—TCM | 1,006 | 1,142 | 1,277 | 1,407 | 1,531 | 1,642 | 1,738 | 1,847 | 1,930 |
| DMSO—nitrobenzen | 1,839 | 1,867 | 1,891 | 1,915 | 1,938 | 1,954 | 1,966 | 1,974 | 1,977 |
| DMSO—benzen | 0,655 | 0,741 | 0,829 | 0,927 | 1,035 | 1,155 | 1,307 | 1,484 | 1,700 |
| DMSO—DMF | 0,860 | 0,931 | 1,006 | 1,087 | 1,186 | 1,300 | 1,435 | 1,587 | 1,764 |

Abaterea de la idealitate în privința comportării viscozității soluțiilor s-a calculat după regula logaritmică propusă de Grunberg și Nissan [10]:

$$\lg \eta^E = \lg \eta_s - (x_1 \lg \eta_{01} + x_2 \lg \eta_{02}), \tag{2}$$

în care $\eta_s$ este viscozitatea soluției, $\eta_{01}$ și $\eta_{02}$—viscozitățile componenților puri la aceeași temperatură, $x_1$ și $x_2$ — fracțiile molare ale componenților în soluție și $\eta^E$—viscozitatea de exces.

Viscozitățile de exces pentru sistemele analizate sînt prezentate în fig. 1, în funcție de fracția molară a DMSO.

Literatura de specialitate consemnează cîteva tentative de a corela comportarea neideală a viscozității soluțiilor de comportarea neideală în sens termodinamic [6]...[8]. În această direcție, mai discutate sînt ecuațiile:

$$3\,RT \ln \eta^E = \Delta G^E, \tag{3}$$

$$3RT \ln \eta^E = \Delta G^E - \frac{1}{q} \Delta H^E, \tag{4}$$

în care $\Delta G^E$ este entalpia liberă de exces pentru procesul de amestecare izoterm—izobară a celor două lichide iar $\Delta H^E$—entalpia de exces sau căldura integrală de amestecare. Uneori, în relația (4), în locul viscozității de exces se consideră fluiditatea de exces, $\varphi^E = 1/\eta^E$. Coeficientul $q$ s-a introdus, empiric, egal cu 1/2, pe baza rezultatelor experimentale obținute pentru sistemul benzen—tetraclormetan.

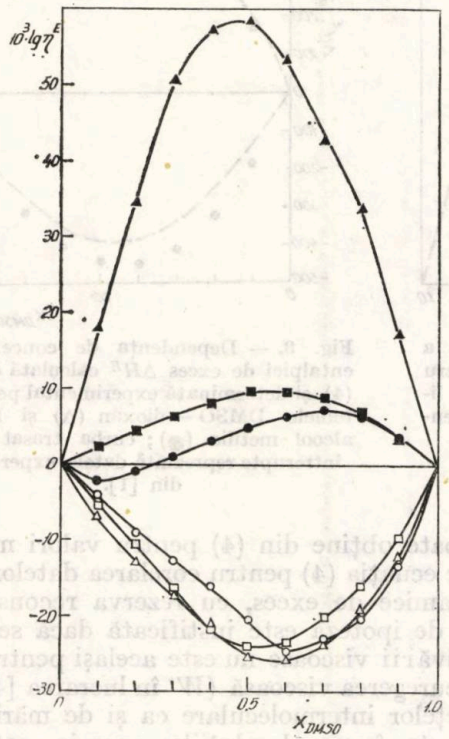



Fig. 1. — Dependența de concentrație a viscozităților de exces pentru sisteme binare cu DMSO : DMSO—alcool metilic (●), DMSO—dioxan (Δ), DMSO—TCM (▲), DMSO — nitrobenzen (■), DMSO—benzen (○) și DMSO—DMF (□).

Pentru sistemele DMSO—TCM, DMSO—dioxan, DMSO—alcool metilic se găsesc în literatură date experimentale pentru funcțiile termodinamice de exces ($\Delta G^E$ și $\Delta H^E$) [1], [2]. Cu aceste date și cu viscozitățile de exces determinate experimental, în această lucrare s-a verificat aplicabilitatea ecuațiilor (3) și (4). După cum se constată din fig. 2, viscozitatea de exces pentru sistemul DMSO—TCM se poate corela cu entalpia liberă de exces prin intermediul relației (3), în special în domeniul de concentrații $0{,}5 < x_1 < 1$. Pentru sistemele DMSO—dioxan și DMSO—alcool metilic s-au comparat entalpiile de exces experimentale cu cele calculate din ecuația (4), admițînd $q = 1/2$. Rezultatele sînt prezentate în fig. 3 de unde se evidențiază faptul că ecuația (4) pare să satisfacă cantitativ datele experimentale pentru sistemul

DMSO—dioxan dar numai calitativ cele pentru sistemul DMSO—alcool metilic.

Comportări asemănătoare constatate și la alte sisteme [3]...[5] sugerează ideea că valoarea coeficientului $q$ nu este aceeași pentru toate sistemele și totodată, pentru același sistem, este dependentă de concentrație.

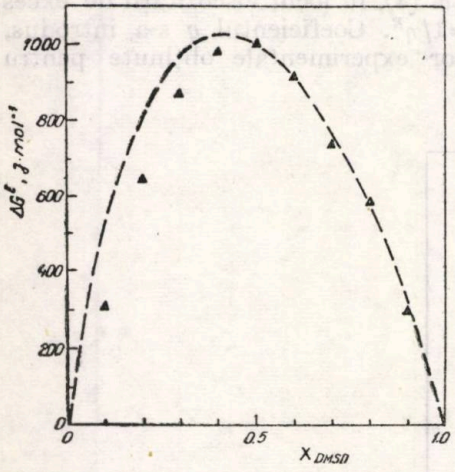



Fig. 2. — Dependența de concentrație a expresiilor $3RT\ln\gamma_i^E$ (▲) și $\Delta G^E$ (---) pentru sistemul DMSO—TCM; curba trasată cu linii întrerupte reprezintă datele experimentale pentru $\Delta G^E$ din [1].

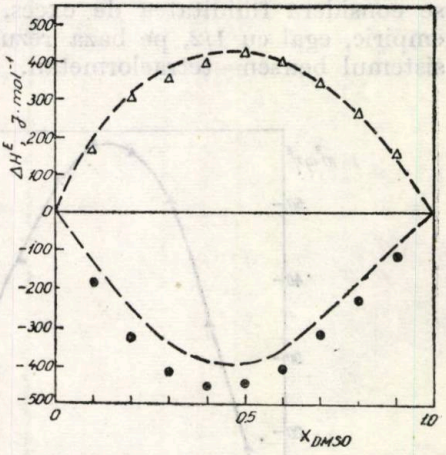



Fig. 3. — Dependența de concentrație a entalpiei de exces $\Delta H^E$ calculată cu relația (4) și determinată experimental pentru sistemele DMSO — dioxan (Δ) și DMSO — alcool metilic (●); curba trasată cu linii întrerupte reprezintă datele experimentale din [1].

Ținînd cont că ecuația (3) se poate obține din (4) pentru valori mari ale lui $q$, pare rezonabil să se accepte ecuația (4) pentru corelarea datelor viscozimetrice cu mărimile termodinamice de exces, cu rezerva reconsiderării valorii coeficientului $q$. O astfel de ipoteză este justificată dacă se are în vedere faptul că mecanismul activării viscoase nu este același pentru toate lichidele ; pragul de energie la curegerea viscoasă ($W^*$ în lucrarea [4]) este dependent de natura și tăria forțelor intermoleculare ca și de mărimea și forma moleculelor. Pe de altă parte, în cazul soluțiilor energia potențială a unei molecule în celula proprie ($E$ în lucrarea [4]) este o funcție de concentrație, astfel încît legătura între $W^*$ și $E$ trebuie reprezentată printr-o funcție de concentrație specifică unor grupe de sisteme similare.

*Primită la 4 septembrie 1978*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de chimie fizică*

## BIBLIOGRAFIE

1. Quitzsch K., Prinz H. P., Suhnel P., Pham V. S., Geiseler G., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 241, 278 (1969).
2. Quitzsch K., Ulbrecht H., Geiseler G., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 234, 88 (1967).

3. Czubryt J. J., Chatterjee N., Bock E., Ber. Bunsenges. Phys. Chemie, 75, 904 (1971).
4. Rother M., Bittrich H.-J., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 235, 195 (1967).
5. Schmack G., Rother M., Bittrich H.-J., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 253, 401 (1973).
6. Lindberg J. J., Stenholm V., Finska Kemistamfundets Medd., 75, 22 (1966).
7. Tommila E., Yrjovuori R., Suomen Kemistilehti, B 42, 90 (1969).
8. Anderson R., Cambio R., Prausnitz J. M., A. I. Ch. E. J., 8, 66 (1962).
9. Kenttamaa J., Lindberg J. J., Nissema A., Suomen Kemistilehti, B 34, 102 (1961).
10. Grunberg L., Nissan A. H., Nature, 164, 799 (1949).

## VISCOSITY OF BINARY SOLUTIONS WITH DIMETHYL SULFOXIDE

(Summary)

The viscosities of the binary solutions having the dimethyl sulfoxide (DMSO) as component (*1*) and methanol, tetrachlormethane, benzene, nitrobenzene, dioxane and dimethylformamide, as component (*2*), have been determined. The measurements were performed at 25°C in the concentration range $0 < x_1 < 1$. For the DMSO—tetrachlormethane system the excess viscosities were correlated with excess free enthalpy by dint of the equation (3) and the quantitative agreement was found within the concentration range $0.5 < x_1 < 1$. For the system DMSO—dioxane, the equation (4) is quantitatively satisfied for $q = 1/2$, while the agreement is only qualitative for the system DMSO—methanol.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 66.1.17; 661.8.,511; 661.525

# CONTRIBUȚII LA STUDIUL FIZICO-CHIMIC AL TRANSFORMĂRILOR ÎN FAZĂ SOLIDĂ, SUB INFLUENȚA TEMPERATURII, ALE UNOR AMESTECURI BINARE DE SULFURI ȘI AZOTAT DE AMONIU

## I. REACȚIA DINTRE $Bi_2S_3$ și $NH_4NO_3$

DE

IANCU HÎNCU, ELENA ȘTEFANCU și DRAGOȘ ȘTEFANCU

## 1. Introducere

În cîteva Note anterioare [1], [2] au fost studiate reacțiile chimice, în fază solidă, dintre azotatul de amoniu simplu sau în amestec cu alte săruri (NaCl) în scopul solubilizării unor sulfuri de Cu, Pb, Zn. În cele ce urmează se întreprinde studiul reacțiilor sub influența temperaturii, în domeniul 25°...400°C, care au loc în sistemul binar $Bi_2S_3+NH_4NO_3$. Pentru aceste reacții s-a calculat variația entalpiei de reacție și a energiei libere de reacție cu temperatura, procesele termice au fost urmărite prin analiză termică diferențială (ATD), iar produșii obținuți au fost identificați cu ajutorul spectrelor în infraroșu (IR). Reacțiile chimice au fost studiate ținînd cont de proprietățile compușilor și anume:

a) $Bi_2S_3$, forma amorfă, a fost preparată în laborator. Prin încălzire la 200°C trece în forma cristalină, iar la 300°C sublimează. Descompunerea termică începe la 120°C [3], [4].

b) $NH_4NO_3$ [3]...[7] se topește la 170°C, cînd începe o descompunere lentă după reacția

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O.$$

La temperaturi peste 260°C și în spațiu închis, descompunerea are loc cu explozie:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2O,$$

cu formarea produșilor intermediari $NH_3$, $HNO_3$, $N_2O_4$.

Azotatul de amoniu are caracter puternic oxidant, atacă metalele cu formare de $N_2$, $NH_3$, $H_2O$.

## 2. Considerații teoretice

S-a presupus că au loc următoarele reacții chimice:

(a) $Bi_2S_3 + 9\,NH_4NO_3 \rightleftarrows Bi_2O_3 + 9N_2 + 18H_2O + 3SO_2,$

(b) $Bi_2S_3 + 6NH_4NO_3 \rightleftarrows 2Bi_3 + 6N_2 + 12H_2O + 3SO_2$,

(c) $5Bi + 18NH_4NO_3 \rightleftarrows 5Bi(NO_3)_3 + 18NH_3 + \frac{3}{2}N_2 + 9H_2O$,

(d) $Bi_2O_3 + 6NH_4NO_3 \rightleftarrows 2Bi(NO_3)_3 + 6NH_3 + 3H_2O$,

(e) $Bi_2S_3 + 12NH_4NO_3 \rightleftarrows Bi_2(SO_4)_3 + 12N_2 + 24H_2O$.

Pentru reacțiile (a) și (b) s-au calculat: entalpia de reacție, energia liberă de reacție și variațiile acestora cu temperatura, obținîndu-se valorile și expresiile de mai jos:

Pentru reacția (a):

$$\Delta_R H^0_{298} = -798{,}43 \text{ kcal}, \quad \Delta_R G^0_{298} = -798{,}43 \text{ kcal};$$

$$\Delta_R H^0_T = -604{,}94 - 1{,}71.10^{-2}T - 0{,}22.10^{-3}T^2,$$

$$\Delta_R G^0_T = -604{,}94 + 0{,}039T \lg T - 0{,}71T + 0{,}22.10^{-3}T^2.$$

Pentru reacția (b):

$$\Delta_R H^0_{298} = -818{,}97 \text{ kcal}, \quad \Delta_R G^0_{298} = -810{,}96 \text{ kcal};$$

$$\Delta_R H^0_T = -802{,}029 - 1{,}734.10^{-2}T - 1{,}46.10^{-4}T^2,$$

$$\Delta_R G^0_T = -802{,}029 + 3{,}98.10^{-2}T \lg T + 1{,}46.10^{-4}T^2 + 0{,}67T.$$

Din calculele efectuate rezultă că în domeniul de temperatură studiat sînt posibile ambele reacții, după cum se constată și din variația energiei libere de reacție cu temperatura, reprezentată în fig. 1.

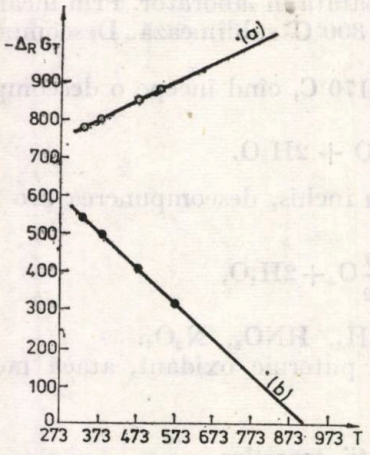



Fig. 1. — Variația energiei libere de reacție, $\Delta_R G^0_T$[kcal], cu temperatura: *a* — reacția (a); *b* — reacția (b).

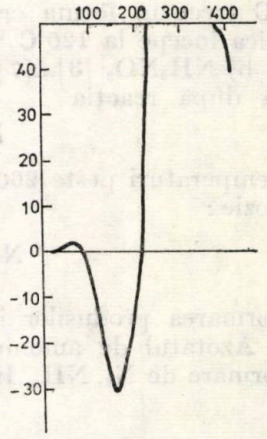



Fig. 2. — Curba ATD pentru amestec $Bi_2S_3$ și $NH_4NO_3$ în raport 1 : 1.

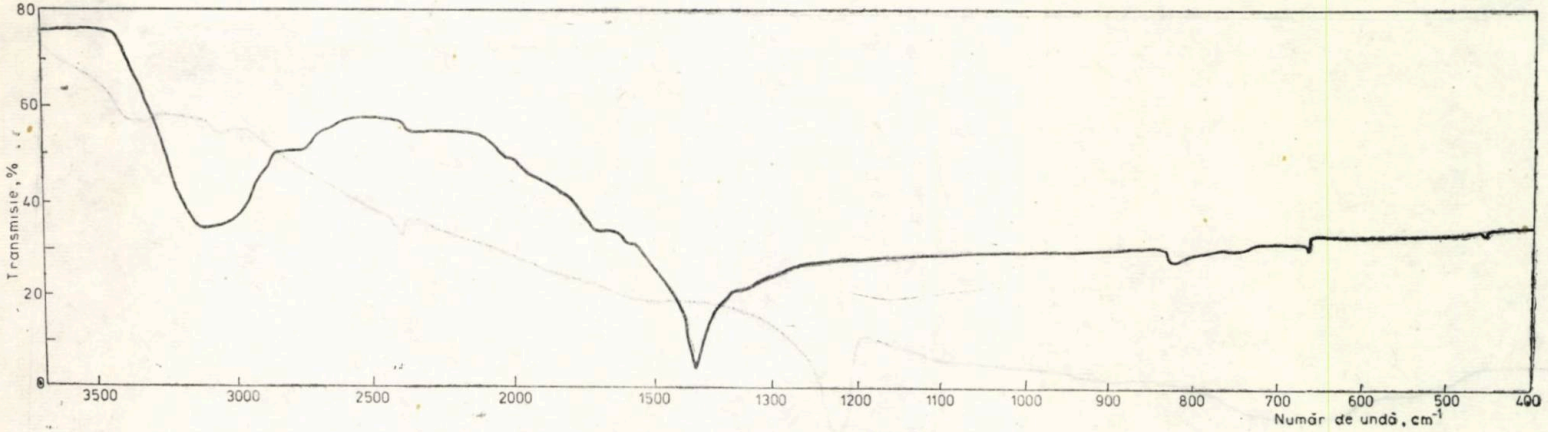



Fig. 4. — Spectrul IR al azotatului de amoniu.

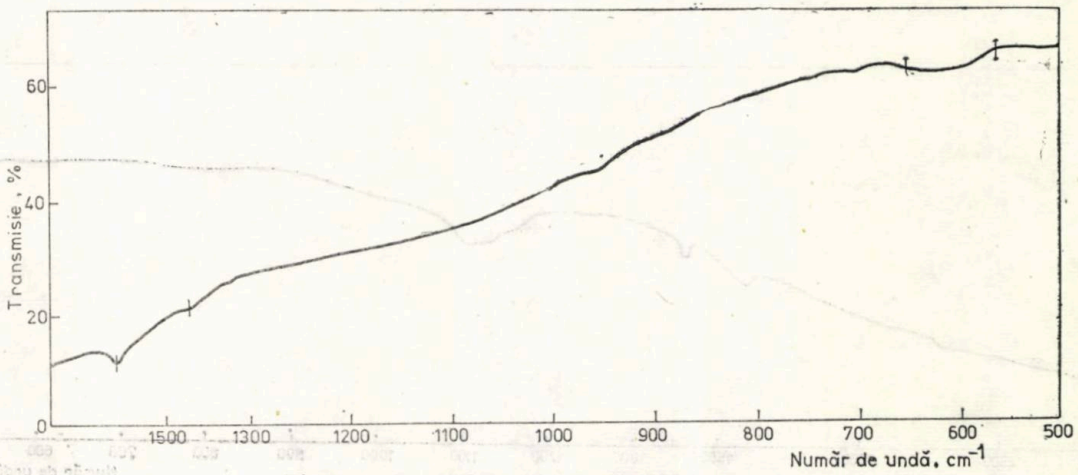



Fig. 5. — Spectrul IR al sulfurii de bismut

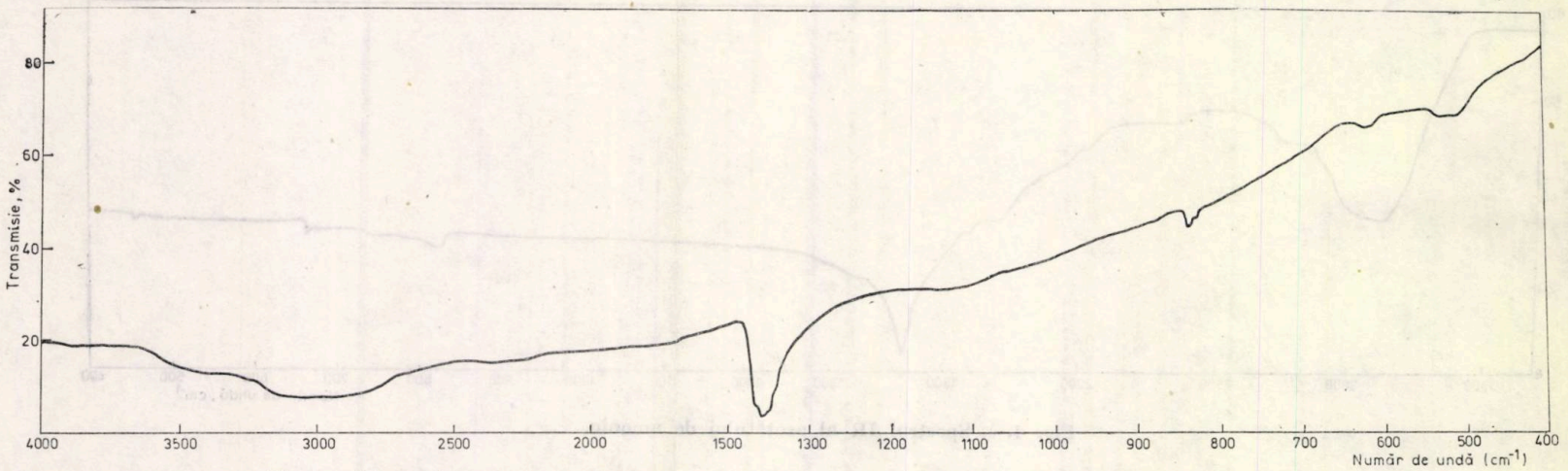



Fig. 6. — Spectrul IR al amestecului $Bi_2S_3$ şi $NH_4NO_3$ în raport 1 : 3, calcinat la temperatura de 170°C.

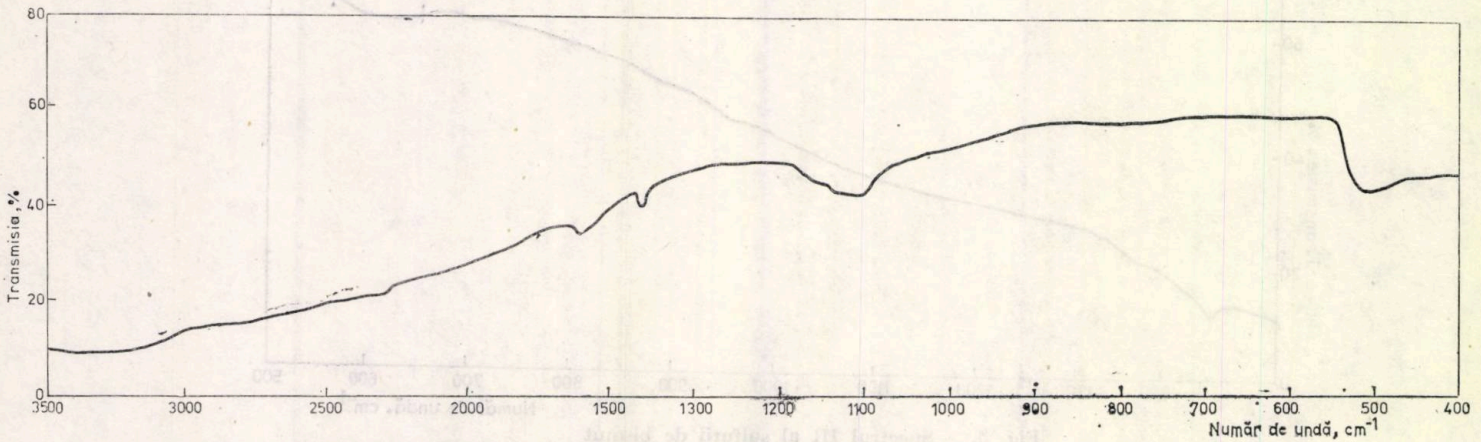



Fig. 7. — Spectrul IR al amestecului $Bi_2S_3$ şi $NH_4NO_3$ în raport 1 : 3, calcinat la temperatura de 200°C.

## 3. Partea experimentală

### 3.1. Analiza termică diferențială (ATD)

Transformările în fază solidă, sub influența temperaturii, s-au urmărit prin ATD pentru valori ale raportului $Bi_2S_3$ : $NH_4NO_3$ de 1 : 1 și 1 : 3. Curbele ATD sînt reprezentate în fig. 2 și 3. Din analiza acestor curbe se constată că transformările pînă la 170°C se datoresc exclusiv azotatului de amoniu după cum se indică în literatură [7]. La 200°C se observă o reacție explozivă. În fig. 2, pe curbă, se constată un pic exoterm la 345°C.

Din studiul curbelor ATD se constată faptul interesant că pentru raportul de amestec 1 : 3, $NH_4NO_3$ nu se mai descompune cu explozie.

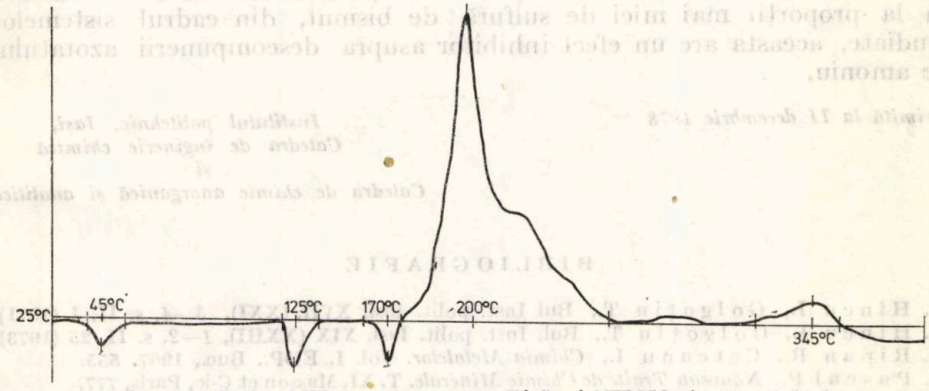



Fig. 3. — Curba ATD pentru amestec $Bi_2S_3$ și $NH_4NO_3$ în raport 1 : 3.

### 3.2. Spectrele IR

S-au indentificat produșii de reacție cu ajutorul spectrelor IR pentru probe de amestec în raport 1 : 3, calcinate la temperatura de 170°C (proba *1*) și la temperatura de 200°C (proba *2*). Comparativ s-au trasat spectrele pentru $Bi_2S_3$ și $NH_4NO_3$ (fig. 4...7). Prin comparare cu datele din literatură [8]...[10] se constată că spectrul azotatului de amoniu prezintă patru benzi caracteristice și anume : trei datorite ionului $NO_3^-$, la 668, 830 și 1 400 $cm^{-1}$ și o bandă lată, în domeniul 3 000...3 100 $cm^{-1}$, rezultată din suprapunerea a trei benzi de vibrație $\nu_{NH}$ situate la 3 160, 3 060 și 3 030 $cm^{-1}$. Spectrul sulfurii de bismut prezintă o bandă în domeniul 560...650 $cm^{-1}$, un umăr la 1 400 $cm^{-1}$ și o bandă slabă la 1 600 $cm^{-1}$, datorată probabil apei absorbite în timpul confecționării probei. Spectrul probei *1* (fig. 6) pune în evidență patru benzi și anume : o bandă la 500...530 $cm^{-1}$, datorită apariției legăturii Bi — O și trei benzi caracteristice azotatului de amoniu la 830 și 1 400 $cm^{-1}$ și 2 800...3 150 $cm^{-1}$, ceea ce duce la concluzia că azotatul de amoniu nu a reacționat decît parțial. Proba *2* (fig. 7) prezintă patru benzi distincte și anume : în domeniul 500...530 $cm^{-1}$, datorită vibrației legăturii Bi—O,o bandă în domeniul 100...1 130 $cm^{-1}$ datorită ionului $SO_4^{2-}$, respectiv vibrației $\nu_{S-O}$, o bandă slabă la 1 400 $cm^{-1}$ și o bandă la 1 600 $cm^{-1}$. Se constată dispariția totală a vibrației $\nu_{NH}$.

## 4. Concluzii

Din analiza considerațiilor teoretice și a rezultatelor experimentale se trage concluzia că reacția principală dintre sulfura de bismut și azotatul de amoniu este cea de formare a $Bi_2O_3$, pentru care calculul termodinamic a demonstrat că este posibilă la orice temperatură. Această reacție este însoțită de reacții secundare ce au loc între reactanții inițiali și produșii de reacție sau între produși, cu formare de $Bi_2(SO_4)_3$ și probabil de $Bi(NO_3)_3$, compuși care sînt puși în evidență cu ajutorul spectrelor IR. Peste temperatura de 400°C este normal să nu mai existe azotat de amoniu nereacționat, ceea ce duce la concluzia că domeniul de temperatură urmărit este optim pentru reacțiile chimice propuse. Deci azotatul de amoniu poate fi folosit la solubilizarea sulfurii de bismut pînă la temperatura de 400°C. Se constată că la proporții mai mici de sulfură de bismut, din cadrul sistemelor studiate, aceasta are un efect inhibitor asupra descompunerii azotatului de amoniu.

*Primită la 11 decembrie 1978*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de inginerie chimică*
*și*
*Catedra de chimie anorganică și analitică*

### BIBLIOGRAFIE

1. Hîncu I., Golgoțiu T., Bul Inst. polit. Iași, XVII, (XXI), *3—4*, s. II, 1 (1971).
2. Hîncu I., Golgoțiu T., Bul. Inst. polit. Iași, XIX (XXIII), *1—2*, s. II, 25 (1973).
3. Ripan R., Ceteanu I., *Chimia Metalelor.* Vol. I, EDP., Buc., 1967. 555.
4. Pascal P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale.* T. XI, Masson et C-ie, Paris, 777.
5. Бозман Б. И., ЖПХ, 33, 1059 (1960).
6. Bobrownicki W., Biskupski A., Kalaczkowski A., Chem. Stosow., 21, *1*, 3 (1977).
7. Garcia Ramos L. A., Montaguit Buscos M., Afinidad Esp., 25, 257 (1968).
8. Белламн Л. Ж., *Инфракрасные спектры молекул,* (trad. din l. engl.). ИИЛ, М., 1957.
9. Miller W., Anal. Chem., 248, 1253 (1952).
10. Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* John Willey, Inc., New York, London, 1963.

### CONTRIBUTIONS Á L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS EN PHASE SOLIDE, SOUS L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE, DES MÉLANGES BINAIRES DE SULFURES ET D'AZOTATE D'AMMONIUM

I. La réaction entre $Bi_2S_3$ et $NH_4NO_3$

(Résumé)

On a étudié les réactions entre $Bi_2S_3$ et $NH_4NO_3$ et on a calculé les enthalpies et les énergies libres des réactions et leur variations avec la température. Les transformations ont été étudiées par l'analyse thermique et les produits des réactions ont été identifiés par les spectres IR.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. 541.182.6

# LE COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES SUSPENSIONS

## II. LES PHÉNOMÈNES QUI CAUSENT LA NON-RÉPRODUCTIBILITÉ DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

PAR

RADU Z. TUDOSE, LIVIU POPOVICI et MARINELA COBZARIU

### 1. Introduction

On étudie le comportement rhéologique des suspensions, par voie expérimentale, à l'aide des rhéoviscosimètres à cylindres concentriques, à cône et à plaque ou à deux plaques. Dans tous les cas, si la densité des phases qui constituent la suspension est différente, ont lieu des phénomènes de sédimentation qui produisent une non-uniformité en temps de la concentration et par conséquent de la viscosité de la suspension [1].

Dans la littérature sont rapportées de nombreuses données sans rien préciser à propos de ces phénomènes.

Le but de ce travail est de mettre en évidence l'influence de la viscosité de la phase liquide sur la sédimentation et les phénomènes d'expulsion des particules solides de l'espace du travail, aussi que l'influence de la concentration de la phase solide.

### 2. Méthode expérimentale

On a utilisé des suspensions constituées par des particules solides de PVC, sortés, ayant un diamètre moyen de 160 μm, dans des solutions aqueuses de CMC. On a effectué les déterminations à l'aide d'un rhéoviscosimètre „RHEOTEST—2", à cylindres concentriques, ayant le rapport des diamètres 0,98. La température du travail a été maintenue constante à 30° ± 0,1°C, à l'aide d'un ultrathermostat. On a constitué 25 suspensions ayant les concentrations de CMC en phase liquide de 1%, 2%, 3%, 4% et 5% mais les concentrations en phase solide de 1%, 5%, 10%, 15% et 20%. Par la modification de la concentration de la phase liquide en CMC on a poursuivi la modification de la viscosité et par conséquent de la vitesse de sédimentation.

On a effectué la première détermination immédiatement après l'introduction de la suspension dans l'appareil, considérant le temps $t = 0$. Les déterminations suivantes ont suivi à un interval de 300, 600 et 900 sec. Le nombre des déterminations pour chaque suspension a été conditionné

par les résultats de deux épreuves succésives. Si les résultats de deux déterminations succéssives ont été presque identiques on a considéré que le processus de la sédimentation et les autres effets ont permis à établir des conditions d'équilibre, de telle sorte que la viscosité de la suspension dans l'espace du travail ne subisse pas des modifications.

### 3. Résultats et interprétations

Les curbes rhéologiques $\tau$ en fonction de $\dot{\gamma}$, obtenues dans les conditions mentionnées ci-dessus, sont présentées dans les fig. 1 et 2. Par l'investigation de ces courbes on peut remarquer que pour les valeurs réduites des concentrations de la phase solide (1%, 5% PVC) et pour différentes concentrations de la phase liquide, la différence entre les courbes rhéologiques déterminées au moment $t = 0$ et à divers intervals de temps est plus petite que celle qui résulte pour les suspensions concentrées.

Pour mieux mettre en évidence l'influence de la concentration de la phase solide et de celle de la phase liquide aussi que de la viscosité des suspensions sur les erreurs qui interviennent dans l'étude rhéologiques des suspensions on a calculé les erreurs des déterminations effectuées au temps $t = 600$ sec, par rapport à cellés au temps $t = 0$. La variation des erreurs est représentée dans la fig. 3.

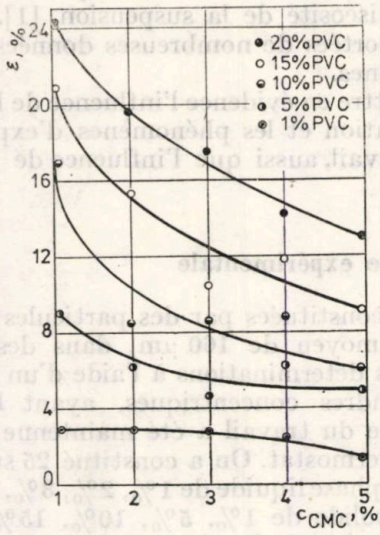



**Fig. 3. — La variation des erreurs dans le calcul de la viscosité des suspensions en fonction de la concentration en CMC.**

On observe une diminution continue des erreurs à l'augmentation de la concentration de la phase liquide et par conséquent à l'augmentation de la viscosité du liquide.

Ce résultat était à prévoir parce que avec l'augmentation de la viscosité baisse la vitesse de sédimentation et donc l'une des sources qui causent des erreurs est atténuée. D'autre part les erreurs augmentent au fur et à

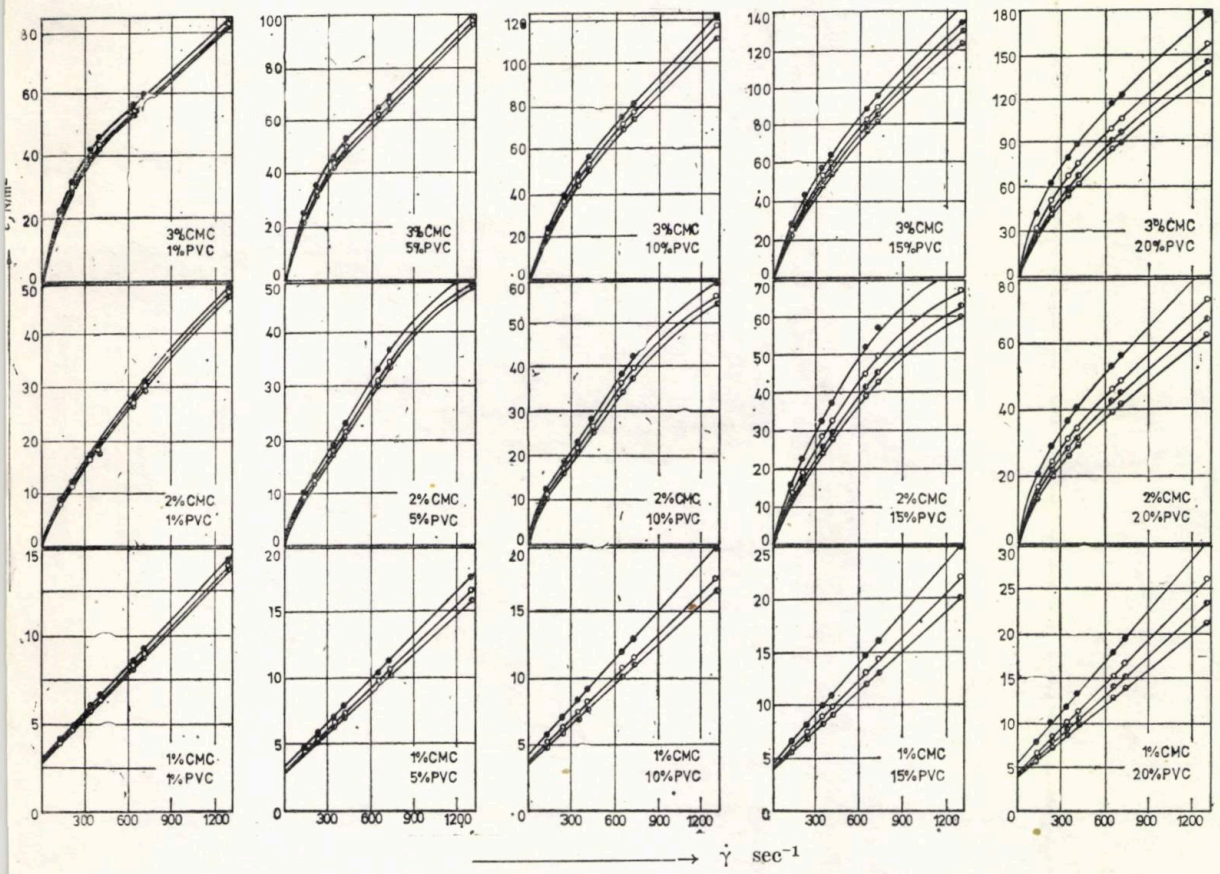



Fig. 1. — La variation de la tension de cisaillement avec la vitesse de cisaillement : ● — $t = 0$ ; ○ — $t = 300$ sec ; ◖ — $t = 900$ sec ; — $t$ ◡ = 1 800 sec.

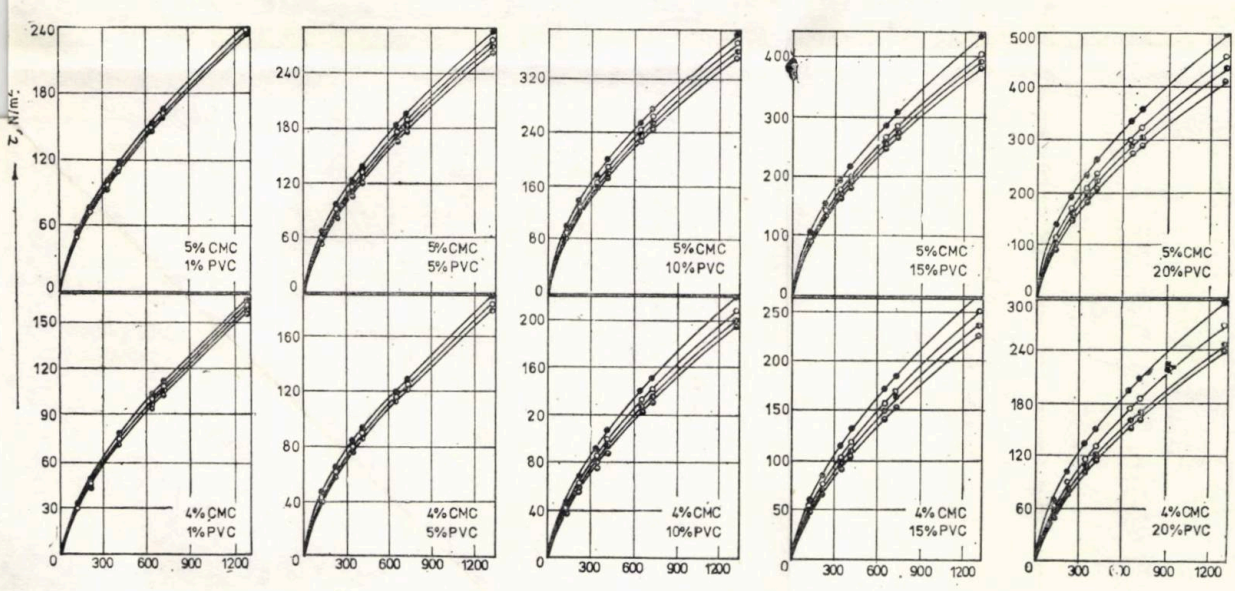
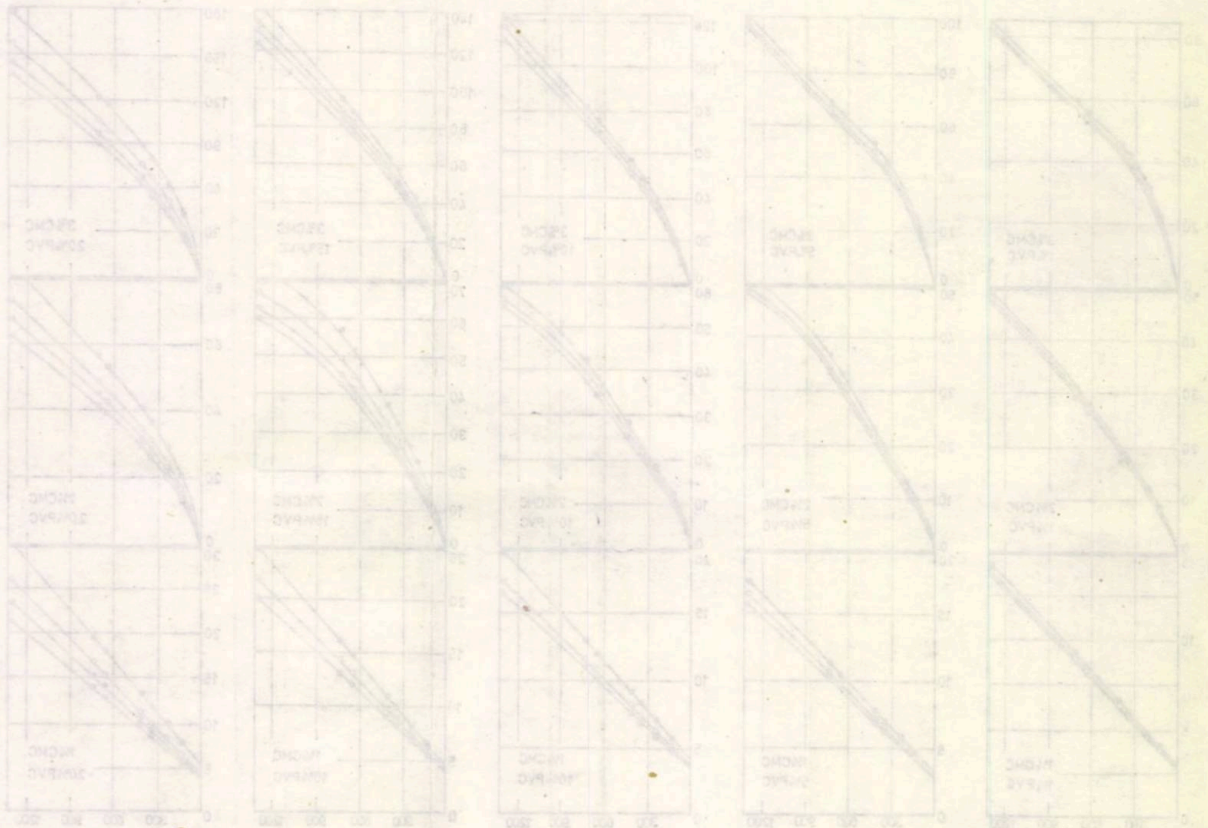
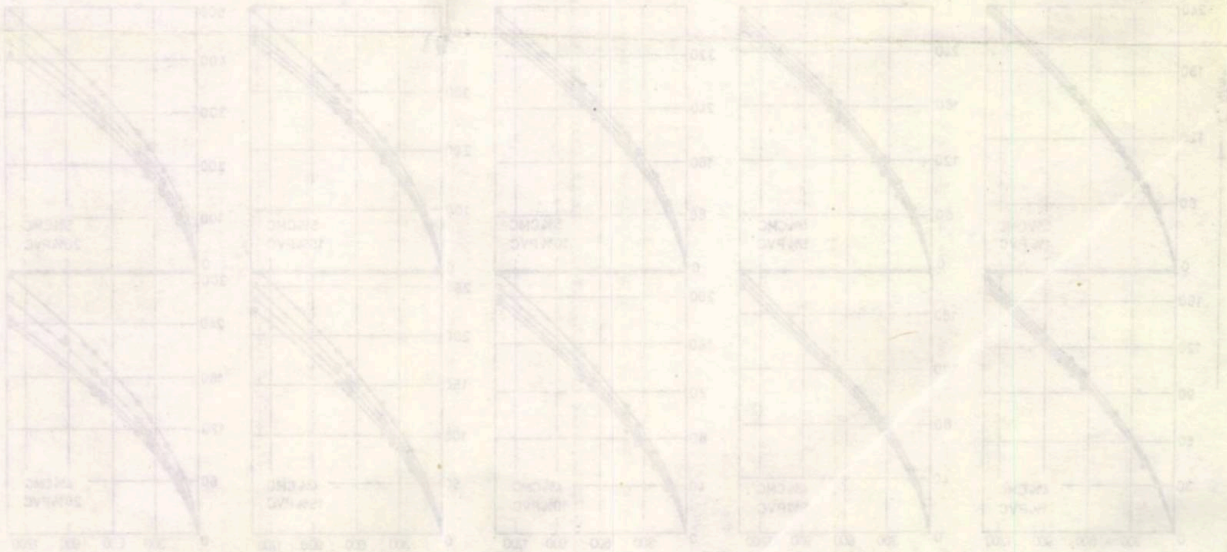



Fig. 2. — La variation de la tension de cisaillement avec la vitesse de cisaillement : ● — $t = 0$ ; ○ — $t = 300$ sec. ; ◖ — $t = 900$ sec. ; ◡ — $t = 1\,800$ sec.





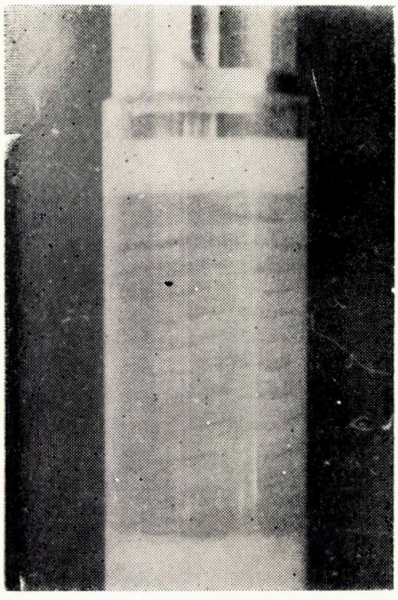


Fig. 5. — L'écoulement de la suspension dans l'espace situé entre les deux cylindres (les lignes de courant).

mesure que la concentration en phase solide augmente elle aussi, ce qui s'explique par une plus grande quantité de la phase solide expulsée de l'espace de travail du rhéoviscosimètre.

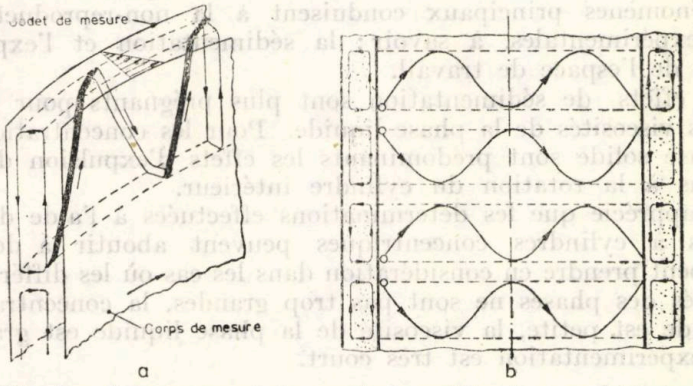



Fig. 4. — Le mouvement des particules solides dans un rhéoviscosimètre à cylindres concentriques.

L'élimination graduelle du solide est causée par le caractère de l'écoulement du liquide dans un espace annulaire, lorsque le cylindre intérieur est en rotation, [2], [3] (fig. 4 et 5). En effet, les particules solides sont entrainées dans un mouvement de rotation autour de l'axe des cylindres concentriques et en même temps décrivent un mouvement circulaire dans le plan radial. La résultante de ces deux mouvements est une spirale, à pas variable, plus petite vers l'extérieur et plus grande vers l'intérieur (fig. 4 *a*). L'expulsion des particules a lieu aux points où les lignes de courant en spirale dépassent les extrémités des cylindres ; de cette manière a lieu une diminution de la concentration de la phase solide dans l'espace de travail des extrémités des cylindres.

En même temps, la suspension étant agitée de manière continue, se manifeste la tendence d'égalisation de la concentration dans l'espace de travail, ce qui conduit à un déplacement des particules solides de la zone médiane des cylindres vers les extrémités, prépondérant dans un sens (ascendant ou descendant) en fonction du rapport entre les densités des phases. Ainsi, a lieu une diminution continue de la concentration entre les deux cylindres, ce qui conduit à la diminution des paramètres de la sollicitation et en même temps à la modification de la viscosité en temps.

D'autre part, ainsi qu'il résulte de la fig. 4, l'écoulement dans l'espace délimité par les deux cylindres s'écarte de l'écoulement de type C o u e t t e, qui pourrait mettre en discussion la valeur de la viscosité déterminée à l'aide de cet appareil. Le coefficient de la viscosité dynamique, sous la forme dans lequelle il est défini et utilisé dans les calculs, est valable seulement dans l'écoulement purement laminaire.

On peut ajouter aux phénomènes étudiés d'autres phénomènes, comme l'effet M a g n u s ou l'apparition des forces centrifugues ou centripètes en fonction du rapport des densités des deux phases, qui produisent des non-uniformités de concentration dans l'espace du travail.

## 4. Conclusions

Si l'on étudie des suspensions, du point de vue du comportement rhéologique à l'aide des rhéoviscosimètres à cylindres concentriques, deux phénomènes principaux conduisent à la non-reproductibilité des données expérimentales, à savoir: la sédimentation et l'expulsion des particules de l'espace de travail.

Les effets de sédimentation sont plus prégnants pour les valeurs basses des viscosités de la phase liquide. Pour les concentrations élevées de la phase solide sont prédominants les effets d'expulsion de la phase solide, dus à la rotation du cylindre intérieur.

On apprécie que les déterminations effectuées à l'aide des rhéoviscosimètres à cylindres concentriques peuvent aboutir à des résultats que l'on peut prendre en considération dans les cas où les différences entre les densités des phases ne sont pas trop grandes, la concentration de la phase solide est petite, la viscosité de la phase liquide est grande et le temps d'expérimentation est très court.

### Notations

$c_{CMC}$ — concentration du CMC dans la phase liquide, [%];
$c_{PVC}$ — concentration de la phase solide, [%];
$\tau$ — tension de cisaillement, [N/m$^2$];
$\dot{\gamma}$ — vitesse de cisaillement, [s$^{-1}$];
$\varepsilon$ — erreur, [%].

*Reçue le 25 juillet 1978*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Département de Génie Chimique*

## BIBLIOGRAPHIE

1. Tudose R. Z., Popovici L., Naforniță G., Faraon C., *Comportarea reologică a suspensiilor* (I). Materiale Plastice, **15**, *4* (1978).
2. Feynman R., *Fizica Modernă*, (traduit de l'anglais). Vol. II, Ed. Tehn., Buc., 1970.
3. Gilroy K., Brighton E., Gaylor J. D. S., *Fluid Vortices and Mass Transfer in a Curved Channel Artificial Membrane Lung.* A.I.Ch.E.J., **23**, *1*, 106 (1977).

## COMPORTAREA REOLOGICĂ A SUSPENSIILOR

### II. Fenomene care produc nereproductibilitatea datelor experimentale

(Rezumat)

În studiul comportării reologice a suspensiilor cu ajutorul reoviscozimetrelor cu cilindri concentrici, două fenomene principale contribuie la nereproductibilitatea datelor experimentale: sedimentarea și expulzarea particulelor solide din spațiul de lucru.

Scopul lucrării este de a pune în evidență influența viscozității fazei lichide și a concentrației fazei solide asupra acestor două fenomene.

Efectele de sedimentare sînt mai pregnante pentru viscozități mici ale fazei lichide; pentru concentrații mari ale fazei solide sînt predominante efectele de expulzare a particulelor în timpul rotirii cilindrului interior.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 66.095.2; 547.496.3

# DETERMINATION OF THE OPTIMAL PARAMETERS FOR PHOTOCHEMICAL POLYMERIZATION OF 2,3-DIMETHYL-BUTADIENE-1,3 IN THE THIOUREA ADDUCTS

## II. MATHEMATICAL MODEL FOR OPTIMAL YIELD FINDING

BY

C. LUCA, ANGELA POPA and FLORIN VITAN

## 1. Introduction

**The mathematical model of the yield on photochemical polymerization reaction of 2,3-DMB-1,3 adducted, with thiourea, at the temperature ranging from 5° to 10°C, irradiated for 26...40 hours, has been reported in a previous paper [1]. In addition, the experimental program that must be performed in order to move the yield along the path of steepest ascent within the optimal region has been established.**

The mathematical model for optimal yield finding and the procedure applied are presented in the present paper.

Further on, performing a complex-central-rotable experimental program, the optimal parameters for photochemical polymerization of 2,3-DMB-1,3 in thiourea adducts, have been determinated.

## 2. Experimental Part and the Employed Method

The experiment has consisted in both preparation of thiourea-2,3-DMB-1,3 adducts and photochemical polymerization of the monomer in adducted form as previously reported [2].

The experiments were carried out according to the program suggested before [1] and the results are summarized in Table 1 (natural values of the variables).

**Table 1**

*The Experimental Program Carried out According to Box—Willson's Method*

| Run | $\tilde{x}_1$ °C | $\tilde{x}_2$ h | Yield, [%] | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Predicted $Y_i$, [%] | Experimental $y_i$,[%] |
| *1* | 11.5 | 40.8 | 21.67 | 21.74 |
| *2* | 15.5 | 48.6 | 25.53 | 26.02 |
| *3* | 19.5 | 56.4 | 29.25 | 30.86 |
| *4* | 23.5 | 64.2 | 33.24 | 34.11 |
| *5* | 27.5 | 72.0 | 40.38 | 29.61 |

Analyzing the results obtained, it can be seen that the approximation of the response surface with a plane is good enough up to experiment *4*. Less value of the yield, obtained in the experiment *5*, shows that the optimal point was exceeded, which proves that the result obtained in the experiment *4* is situated in the optimum neighbourhood.

Within the region of optimum, the second order effects become significant and, consequently, a more complex mathematical model is necessary. Generally, a second order polynomial can describe satisfactorily region of the optimum. For two factors, the general expression of the model is;

$$(M) \qquad Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2.$$

Consequently, in order to estimate the mathematical model of the region in the domain of the optimum, determination of the six regression coeficients is necessary ; this fact is realized through carriying on a complex experimental program, with the factors situated on three levels, having as centre a point located within the optimum region.

In the present work, the experiments have been carried out on the basis of a complex-central-rotable program, for two factors, which has the advantage that the errors on yield determination are the same in both points obtained experimentally and points predicted by the regression equation.

For the mathematical model with two variables, this program has the experiments uniform distributed on the circumference of a circle in plane $x_1 x_2$, with its center (0.0) having radius $\alpha = 2^{K/4}$ ($K$ — number of the factors), plus a series of replicated experiments in the centre of circle. Repetition of the experiments in the centre of the experimental program was done in order to estimate experimental error, caracterized by the variance of optimization parameter. Number of experiments, $n_0$, choosing in the centre of plane, was made according to [3], [4] in such a way that the standard deviation of the optimization parameter, $y$, to be approximatively equal in the centre and in points of the sfere having radius $\alpha = 2^{1/2} = 1.414$. The performed program has the centre $x_1 = 23.5°C$, $x_2 = 64.2$ hours, the variation interval of factors being 4°C and 7.8 hours, respectively.

The points corresponding to the carried out experiments are plotted in Fig. 1, on which, in square brackets, are written the values of natural variables and, in the round brackets, the codified ones.

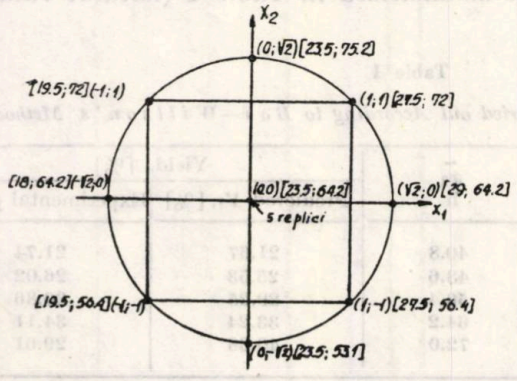



**Fig. 1.—The central-complex-rotable ; experimental program for two factors.**

The passing from the natural values of variables to that codified ones was made using the relation :

$$x_j = \frac{\tilde{x}_j - \tilde{x}_{j0}}{J_j},$$

where : $x_j$ — codified value of the factor $j$ ; $\tilde{x}_j$ — natural value of the factor $j$ ; $\tilde{x}_{j0}$ — natural value of the factor $j$ on the basis level ; $J_j$ — variation interval of the factor $j$.

### 3. Processing of the Experimental Data

Matrix of the experimental program and the results obtained are presented in Table 2. Using the results from Table 2, the regression coefficients were calculated following the procedure reported in [3], [4]. The regression equation that describes the optimum region is :

$$Y = 34.356 - 1.38x_1 + 0.727x_2 + 0.375x_1x_2 - 3.321x_1^2 - 0.433x_2^2,$$

which in natural variables has the form :

$$Y = -89.347 + 8.638\tilde{x}_1 + 0.724\tilde{x}_2 + 0.012\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - 0.2075\tilde{x}_1^2 - 0.00711\tilde{x}_2^2.$$

Adequativity of the suggested model was tested by means of F i s h e r's test ; so that the ratio $F = s_{ad}^2/s_{\{y\}}^2$, where $s_{ad}^2$ is the residual dispersion of adequativity, and $s_{\{y\}}^2$ — dispersion of the optimization parameter, was calculated.

The residual dispersion of adequativity was calculated from the relation :

$$s_{ad}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N} (y_i - Y_i)^2}{f_1},$$

where : $N$ — total number of the experiments in program ; $y_i$ — experimental value of the yield in the experiment $i$ ; $Y_i$ — yield value calculated from the regression equation ; $f_1$ — number of degrees of freedom of adequativity calculated from the relation :

$$f_1 = N - \frac{(K+2)(K+1)}{2} = 13 - \frac{(2+2)(2+1)}{2} = 7.$$

Dispersion of the optimization parameter, $s_y^2$, was determined from the relation :

$$s_{\{y\}}^2 = \frac{\sum_{q=1}^{n_0} (y_{0q} - \bar{y}_0)^2}{f_2},$$

**Table 2**

*Matrix of the Experimental Program and the Testing of Suggested Mathematical Model*

| $i$ | $x_0$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_1x_2$ | $x_1^2$ | $x_2^2$ | $\widetilde{x}_1$,[°C] | $\widetilde{x}_2$,[hours] | $y_i$ | $Y_i$ | $(y_i-Y_i)^2$ | $(y_{0i}-\overline{y}_0)^2$ | $s^2_{ad}$ | $s^2_{\{y\}}$ | $F=\frac{s^2_{ad}}{s^2_{\{y\}}}$ | $F_{0.05}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | +1 | −1 | −1 | +1 | +1 | +1 | 19.5 | 56.4 | 31.0 | 31.63 | 0.396 | — | | — | | |
| 2 | +1 | +1 | −1 | −1 | +1 | +1 | 27.5 | 56.4 | 27.31 | 28.12 | 0.656 | — | | — | | |
| 3 | +1 | −1 | +1 | −1 | +1 | +1 | 19.5 | 72 | 31.8 | 32.33 | 0.280 | — | | — | | |
| 4 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | 27.5 | 72 | 29.61 | 30.32 | 0.504 | — | | — | | |
| 5 | +1 | −1.414 | 0 | 0 | +2 | 0 | 17.84≈18 | 64.2 | 30.21 | 29.66 | 0.302 | — | | — | | |
| 6 | +1 | +1.414 | 0 | 0 | +2 | 0 | 29.15≈29 | 64.2 | 26.56 | 25.76 | 0.64 | — | | — | | |
| 7 | +1 | 0 | −1.414 | 0 | 0 | +2 | 23.5 | 53.1 | 33.2 | 32.46 | 0.547 | — | 0.5942 | — | 5.149 | 6.09 |
| 8 | +1 | 0 | +1.414 | 0 | 0 | +2 | 23.5 | 75.2 | 35.12 | 34.51 | 0.372 | — | | | | |
| 9 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 23.5 | 64.2 | 34.11 | 34.356 | 0.0605 | 0.0605 | | | | |
| 10 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 23.5 | 64.2 | 34.36 | 34.356 | 0.000016 | 0.000016 | | | | |
| 11 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 23.5 | 64.2 | 34.82 | 34.356 | 0.215 | 0.215 | | 0.1154 | | |
| 12 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 23.5 | 64.2 | 33.96 | 34.356 | 0.156 | 0.156 | | | | |
| 13 | +1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 23.5 | 64.2 | 34.53 | 34.356 | 0.0302 | 0.0302 | | | | |

where: $y_{0q}$ — the yield value in the experiment $q$, performed under the conditions given by centre of plane; $\bar{y}_0$ — arithmetical average of the yield obtained in the $n_0$ repeated experiments; $f_2 = n_0 - 1$.

The values for $(y_i - Y_i)^2$ and $(y_{0q} - \bar{y}_0)^2$ are summarized in Table 2. It was obtained:

$$s^2_{ad} = 4.1598/7 = 0.5942 \text{ and } s^2_{\{y\}} = 0.4617/4 = 0.1154.$$

Using these data, it was obtained $F = 5.149$, that was compared to $F_\alpha(f_1, f_2)$ in Fisher's distribution table for $\alpha = 0.05$, $f_1 = 7$, $f_2 = 4$ ($F_{0.05} = 6.09$) [5]. It can be seen that $F < F_{0.05}$, and, therefore, the suggested model is adequate, since it estimates the investigated region with a precision of 95% .

Further on, the significance of regression coefficients was tested. Thus, it was calculated the variances and standard deviations for the regression coefficients, followed by the determination of confidence intervals. The variances of the regression coefficients were calculated according to the relation found in [3]. The results obtained are listed in Table 3.

**Table 3**

*Significance Testing of the Regression Coefficients*

| Variance of the regression coefficients | Standard deviation | Confidence interval | Regression coefficients |
|---|---|---|---|
| $s^2_{b_j}(s^2_{b_1}$ and $s^2_{b_2}) = 0.0144$ | $\sqrt{s^2_{b_j}} = 0.12$ | $\Delta_{b_j} = \pm t_\alpha \sqrt{s^2_{b_j}} = \pm 0.333$ | $b_1 = -1.38$<br>$b_2 = 0.727$ |
| $s^2_{b_{jj}}(s^2_{b_{11}}$ and $s^2_{b_{22}}) = 0.0166$ | $\sqrt{s^2_{b_{jj}}} = 0.128$ | $\Delta_{b_{jj}} = \pm t_\alpha \sqrt{s^2_{b_{jj}}} = \pm 0.355$ | $b_{11} = -3.321$<br>$b_{22} = -0.433$ |
| $s^2_{b_{ju}}(s^2_{b_{12}}) = 0.0289$ | $\sqrt{s^2_{b_{ju}}} = 0.17$ | $\Delta_{b_{ju}} = \pm t_\alpha \sqrt{s^2_{b_{ju}}} = \pm 0.471$ | $b_{12} = 0.375$ |

In the confidence interval expressions, in Table 3, $t_\alpha$ is the tabled value of Student's criterion for the degree of freedom taken into account at calculation of $s^2_{\{y\}}$ for the chosen significance level, $\alpha$. For $\alpha = 0.05$ and $f_2 = 4$ according to [5], $t_{0.05} = 2.776$.

Examining the data in Table 3, it can be concluded that both temperature and irradiation time influence significantly the yield in the optimum region, the temperature influence being greater, but the interaction between these two factors is not significantly. However, the interaction term of regression equation was not eliminated, since in this cas, an estimation undeplaced, by less dispersion will be replaced with an estimation of larger dispersion [4].

Having tested the model adequativity and the significance of regression coefficients, the optimal parameters of reaction were determined.

The extreme point was obtained by differentiating the model equation as against each independent variable and making the derivatives equal to zero :

$$\frac{\partial Y}{\partial x_1} = -1.38 + 0.375x_2 - 6.642x_1 = 0, \quad \frac{\partial Y}{\partial x_2} = 0.727 + 0.375x_1 - 0.866x_2 = 0.$$

Working out the system leads to $x_{1opt.} = 0.164$ and $x_{2opt.} = 0.768$ which, in the natural values are $\tilde{x}_{1opt.} = 22.84°C$, and $\tilde{x}_{2opt.} = 70.19$ hours, respectively. With these values of the reaction parameters the extreme value of the optimization parameters, $Y_0 = 34.75\%$, was obtained.

The spatial representation of the response surface is given in Fig. 2.

The response surface depending on two variables, its equation was brought at canonical form using the geometrical concepts. The surface can be sectioned by the planes $y = \text{const.}$, giving the response outlines. Using the techniques reported in [6], it was established the canonical form of regression equation :

$$Y - 34.75 = -3.333X_1^2 - 0.42X_2^2,$$

where $X_1$ and $X_2$ represent the new axes, translated according to the equations $X_1 = x_1 + 0.164$ and $X_2 = x_2 - 0.768$.

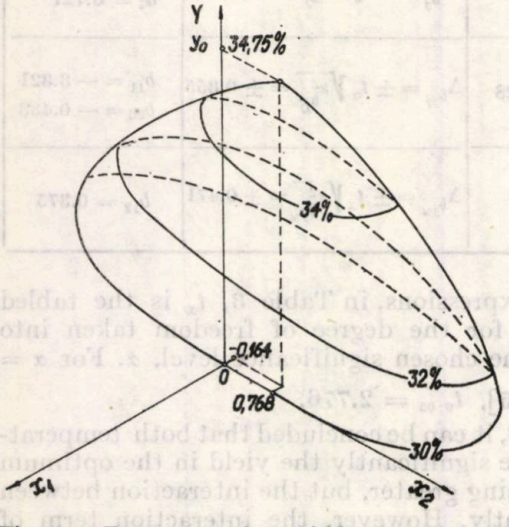



Fig. 2. — Response surface within the neighbourhood of optimum.

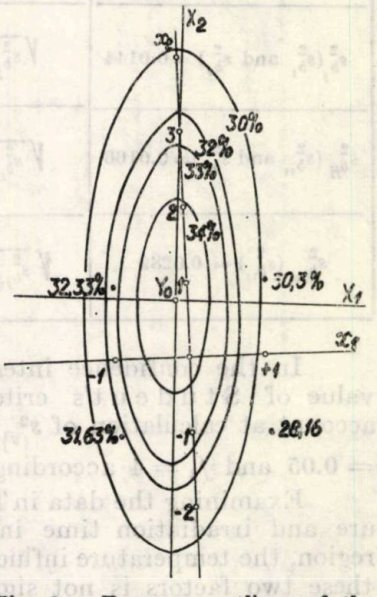



Fig. 3. — Response outlines of the surface described by regression equation and the points obtained experimentally.

The equations of new axes are :

$0.998\ (x_1 + 0.164) - 0.0638\ (x_2 - 0.768) = 0$, for $X_1$ axis ;

$0.0638\ (x_1 + 0.164) + 0.998\ (x_2 - 0.768) = 0$, for $X_2$ axis.

From analysis of the canonical form of regression equation it can be seen that the coefficients of square terms have the same sign. The negative sign of these shows the fact that the response surface is an elliptic paraboloid.

The sections of response surface with the planes $y = \text{const.}$ lead to the response outlines by elliptical form.

The extreme point is an maximum one, because the coefficients of $X_1^2$ and $X_2^2$ are negative. Since the coefficient of $X_1^2$ is less than that of $X_2^2$ the paraboloid and, consequently outline ellipses, for $y = \text{const.}$, will be prolonged on $X_2$ axis direction.

These facts are proved by both representation of the response outlines of the surface described by regression equation, for the constant values of variables : 30, 32, 33 and 34% (Fig. 3) and spatial representation of the response surface (Fig. 2).

## 4. Conclusions

1. Performing an experimental program by the complex-central-rotable type, the mathematical model (M) of the yield for photochemical polymerization of 2,3-DMB-1,3 in thiourea adducts, in the neighbourhood of the optimum, was established.

2. Through the methods of mathematical statistics, be suggested model was found adequate. This fact allowed that the model to be used in order to determine the optimal parameters of the investigated reaction, finding the temperature about 23°C and irradiation time obout 70 hours. The maximum yield, $Y_0 = 34.75\%$, was determined for these values.

3. Low value of the reaction yield can be explaned by fact that the adduct is stable only up to the temperature of 23°...24°C (and 2,3-DMB-1,3 released does not polymerize under our operating conditions outside of the channels) and through the partial degradation of the polymer at an prolonged irradiation time.

*Received, June 3, 1977*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of General and Technological Chemistry*

## REFERENCES

1. Luca C., Popa A., Vitan F., Bul. Inst. polit., Iași, XXIV (XXVIII), *1—2*, s. II, 69 (1978).
2. Popa A., Luca C., Gabe I., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, 17, s. IC, 87 (1971).
3. Kafarov V., *Méthodes cybernétiques et technologie chimique.* Ed. Mir, Moscou, 223.
4. Mihail R., *Introducere în strategia experimentării cu aplicații în tehnologia chimică.* Ed. șt. și enciclop., Buc., 1976, 115, 116, 122.
5. Glück A., *Metode matematice în industria chimică.* Ed. Tehn., Buc., 1971, 352, 351.
6. Amundson, Nearl R., *Mathematical Methods in Chemical Engineering. Matrices and their Application.* Prentice-Hall Inc., 1966, 208.

# DETERMINAREA PARAMETRILOR OPTIMI PENTRU REACŢIA DE POLIMERIZARE FOTOCHIMICĂ A 2,3-DIMETILBUTADIENEI-1,3 ÎN ADUCŢII TIOUREEI

## II. Modelul matematic pentru stabilirea randamentului optim

(Rezumat)

Executînd un program experimental de tip compus-central-rotabil s-a stabilit modelul matematic (M) pentru randamentul reacţiei de polimerizare fotochimică a 2,3-DMB-1,3 în aducţii tioureei, în regiunea vecină optimului.

Prin metodele statisticii matematice s-a găsit că modelul propus este adecvat. Acest fapt a permis folosirea modelului la determinarea parametrilor optimi ai reacţiei studiate, găsindu-se temperatura de aproximativ 23°C şi durata de iradiere de circa 70 ore. Pentru aceste valori s-a determinat randamentul maxim, $Y_0 = 34{,}75\%$.

Valoarea redusă a randamentului reacţiei poate fi explicată prin faptul că aductul este stabil numai pînă la temperatura de 23°... 24°C (iar 2,3-DMB-1,3 eliberată nu polimerizează în condiţiile noastre de lucru în afara canalelor) şi prin degradarea parţială a polimerului la o durată de iradiere îndelungată.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 66.095.6; 661.518

# MODELAREA PROCESULUI DE SINTEZĂ A AMONIACULUI

## II. MODELAREA PROCESULUI DIN REACTORUL AUTOTERM CU SCHIMB DE CĂLDURĂ CONTINUU

DE

ILIE SIMINICEANU și C. CALISTRU

## 1. Introducere

**Într-o lucrare anterioară s-a stabilit modelul matematic al desfășurării la echilibru al procesului de sinteză a amoniacului, valabil pentru un interval larg de variație a presiunii, temperaturii și compoziției inițiale [1]. Noile date obținute prin rezolvarea modelului la calculator permit determinarea eficienței oricărui reactor industrial de sinteză a amoniacului prin compararea bilanțurilor reale și teoretice.**

Căile de creștere a eficienței reactoarelor se pot indica însă numai pe baza modelului matematic al desfășurării procesului real. În această lucrare se stabilește modelul matematic al reactorului autoterm de sinteză cu schimb de căldură continuu utilizînd o formă modificată a ecuației cinetice Temkin — Pîjev. Final se testează modelul comparînd profilul real al temperaturii din reactor cu curbele obținute prin integrarea modelului matematic pe calculator.

## 2. Stabilirea modelului matematic

Procesul industrial de sinteză a amoniacului este un proces tip contact, definit prin ecuația caracteristică

$$(1) \qquad [N_2 + H_2 + NH_3 + A'']_g + [K]_s \rightarrow [NH_3 + N_2 + H_2 + A'']_g + [K]_s,$$

și ecuațiile stoichiometrice [1]:

$$(2) \qquad N_{2[]g} \rightleftarrows [N_2]_{ads}, \qquad (3) \qquad H_{2[]g} \rightleftarrows [H_2]_{ads},$$

$$(4) \qquad \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3, \qquad (5) \qquad [NH_3]_{ads} \rightleftarrows NH_{3[]g}.$$

În conformitate cu schema structurală a procesului tip contact [2], procesul de sinteză a amoniacului se poate desfășura după trei modele macrocinetice principale: transfer prin faza gazoasă, transfer prin pori și transformare (incluzînd adsorbția, reacția și desorbția). Influența transferului prin faza gazoasă asupra vitezei globale a procesului este puțin

studiată în literatură [3], dar, datorită vitezelor mari de curgere și a presiunilor ridicate din reactorul industrial, aceasta poate fi neglijată.

Modelul macrocinetic transfer prin pori este de fapt un model combinat transfer prin pori — transformare, a cărui ecuație cinetică se scrie, în forma cea mai simplă, prin intermediul gradului de utilizare al suprafeței interne a catalizatorului ($\eta$):

$$W = \eta \bar{r}_{NH_3}. \tag{6}$$

Cercetările influenței rolului transferului prin pori asupra vitezei globale a procesului de sinteză au demonstrat că atunci cînd granulele de catalizator de fier au diametrul echivalent mai mic decît 6 mm, $\eta = 1{,}0$ [4], [5]. În aceste condiții se poate deci considera că procesul se desfășoară după modelul macrocinetic „transformare". Pentru acest model s-au propus mai multe ecuații cinetice dintre care cea mai utilizată este ecuația lui Temkin și Pîjev [6], [7]. Această ecuație, stabilită pe baza teoriei adsorbției pe suprafețe neomogene, a avut inițial următoarea formă:

$$\bar{r}_{NH_3} = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}\right)^{1-\alpha}. \tag{7}$$

Ulterior, Temkin [4] și apoi Dyson și Simon [5] au modificat ecuația (7) înlocuind presiunile parțiale cu activitățile componentelor, pentru a-i extinde valabilitatea la domeniul presiunilor ridicate. Referitor la valoarea exponentului $\alpha$, Temkin [7]...[9] precum și Livșiț și Sidorov [10] au considerat că aceasta este o constantă care nu depinde de condițiile de lucru și pentru toți catalizatorii de fier, $\alpha = 0{,}5$. Numeroși alți autori [5], [11]...[19] au obținut valori experimentale cuprinse în intervalul 0,4...0,8.

Cercetări recente [19], efectuate cu ajutorul unor metode matematice statistice de interpretare a unor date experimentale foarte precise arată că este necesar și util să se considere o valoare constantă a lui $\alpha$, valabilă pentru toate sorturile de catalizator de fier, pentru a se putea compara perfomanțele acestora prin intermediul unei singure mărimi ($k_2$). Deoarece pentru $\alpha = 0{,}5$ relația (7) capătă forma cea mai simplă și deci cea mai indicată pentru proiectare, ecuația Temkin-Pîjev modificată are forma:

$$\bar{r}_{NH_3} = k_2 (K_f^2 f_{N_2} f_{H_2}^{3/2} f_{NH_3}^{-1} - f_{NH_3} f_{H_2}^{-3/2}). \tag{8}$$

În aceste condiții constanta $k_2$ depinde numai de temperatură, conform legii lui Arrhenius și nu depinde de presiune [16], [17].

Desigur, în literatura relativ recentă continuă să apară noi ecuații cinetice. Buzzi-Ferraris și colaboratorii [20] au aplicat metode matematice de selecție secvențială pe baza testelor de varianță la interpretarea datelor experimentale ale lui Nielson [16], [17], considerate a fi cele mai precise și mai potrivite, deoarece au fost obținute în condiții care includ parametrii de lucru ai reactorului industrial. Autorii au stabilit astfel 22 ecuații cinetice de tip Haugen-Waston dintre care 20 au o precizie mai mare decît ecuația Temkin-Pîjev. Complexitatea acestor ecuații, incluzînd un număr mai mare de constante empirice, anulează

sporul de precizie. Această lucrare a dovedit însă, odată în plus, justețea teoriei modelării macrocinetice [2] care afirmă că ecuațiile cinetice trebuie stabilite numai pe cale experimentală, ele fiind o corelare aproximativă și empirică a datelor cinetice, și nu pe baza teoriilor microcinetice.

Pentru stabilirea modelului matematic al reactorului este necesar ca pe lîngă modelul macrocinetic adecvat să se precizeze și tipul de reactor, adică geometria și modul de operare al acestuia. Schema de principiu a reactorului de sinteză a amoniacului considerat în această lucrare este prezentată în fig. 1.

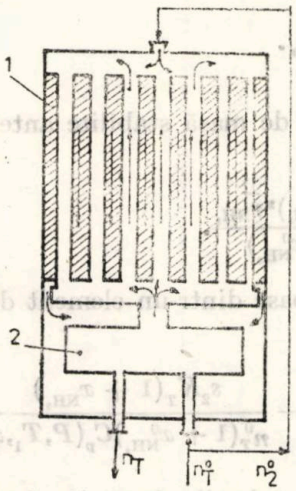



Fig. 1. — Schema de principiu a reactorului autoterm de sinteză a amoniacului.

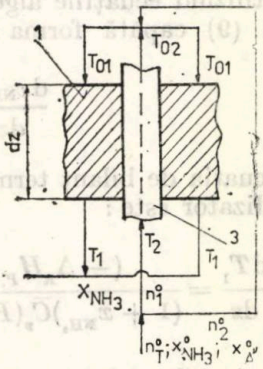



Fig. 2. —Element din stratul de catalizator.

Stratul de catalizator (*1*) este străbătut de un număr mare de tuburi verticale (*3*) prin care circulă de jos în sus gazul de sinteză proaspăt, preîncălzit în schimbătorul gaz—gaz (*2*) amplasat sub reactorul propriu-zis, pe seama gazului ce părăsește reactorul. O parte din gazul proaspăt „rece" este amestecat cu gazul de sinteză „cald" la intrarea în strat după care masa de reacție gazoasă circulă vertical, de sus în jos, în contra curent cu gazul de sinteză din tuburile de răcire. Acest schimb indirect de căldură are menirea să preia o parte din căldura degajată în proces pentru ca temperatura masei de reacție să evolueze cît mai aproape de curba optimă. Prin urmare este un reactor cu strat fix, autoterm, cu deplasarea ideală și axială a fazei gazoase, schimbul de căldură continuu avînd loc între două medii care circulă în contracurent. Pierderea de presiune prin strat, deși mai mare decît la reactoarele radiale, este neglijabilă față de presiunea mare de lucru [21].

În fig. 2 este schițat un element din stratul de catalizator străbătut de un singur tub de răcire, de lungime $dz$.

La reactorul considerat în această lucrare se utilizează o poțiune de gaz proaspăt „rece" ($n_{02}$) care face ca temperatura la intrarea în strat ($T_{01}$)

să fie diferită de temperatura gazelor după ieșirea lor din tuburile de răcire ($T_{02}$). În acest mod reactorul considerat de noi dispune de o posibilitate (variabilă) în plus de reglare a profilului temperaturii (prin modificarea lui $T_{01}$ cu ajutorul lui $n_{02}$) față de reactorul similar analizat în literatură [20].

Deoarece se consideră presiunea constantă în orice punct al reactorului modelul matematic conține ecuațiile diferențiale ale bilanțului de masă și căldură.

Plecînd de la modelul matematic al elementului structural fără schimb de masă [21], ecuația bilanțului de masă devine:

$$\frac{dn_{NH_3}}{S_1 dz} = r_{NH_3}. \tag{9}$$

Utilizînd ecuațiile algebrice de bilanț de masă stabilite anterior [1], ecuația (9) capătă forma:

$$\frac{dx_{NH_3}}{dz} = \frac{S_1(1 + x_{NH_3})^2 \bar{r}_{NH_3}}{n_T^0(1 + x_{NH_3}^0)}. \tag{10}$$

Ecuația de bilanț termic al fazei gazoase dintr-un element de volum de catalizator este:

$$\frac{dT_1}{dz} = \frac{(-\Delta_R H_{P,T})}{(1 + x_{NH_3})\bar{C}_p(P, T_1, x_i)} \cdot \frac{dx_{NH_3}}{dz} - \frac{s_2 K_T (1 + x_{NH_3})}{n_T^0(1 + x_{NH_3}^0)\bar{C}_p(P, T_1, x_i)}, \tag{11}$$

iar ecuația bilanțului termic al gazului din tuburile de răcire de lungime $dz$ are forma:

$$\frac{dT_2}{dz} = -\frac{s_2 K_T}{n_T^0 \bar{C}_p(P, T_2, x_i^0)} (T_1 - T_2). \tag{12}$$

Sistemul de ecuații diferențiale (10)...(12) are următoarea formă canonică:

$$\begin{aligned} &\frac{dx_{NH_3}}{dz} = F_1(z, X_{NH_3}, T_1, T_2), \quad \frac{dT_1}{dz} = F_2(z, x_{NH_3}, T_1, T_2), \\ &\frac{dT_2}{dz} = F_3(z, x_{NH_3}, T_1, T_2). \end{aligned} \tag{13}$$

Principalii coeficienți care intervin în model și care depind de parametrii de operare ($P$, $T_1$, $T_2$, $x_{NH_3}^0$, $x_{A''}^0$, $n_T^0$) sînt: $k_2$, $K_T$, $-\Delta_R H_{P,T}$, $\bar{C}_p(P, T_1, x_i)$ și $\bar{C}_p(P, T_2, x_i^0)$, precum și mărimile $S_1$, $s_2$ ce depind de diametrul reactorului, diametrul și numărul tuburilor de răcire.

Pentru integrarea sistemului de ecuații (13) în vederea analizei și optimizării procesului, este necesară stabilirea unor ecuații secundare de corelare precisă a coeficienților menționați.

### 3. Corelarea coeficienților modelului

Utilizînd ecuațiile Lewis-Randall pentru exprimarea fugacităților componentelor, ecuația cinetică (8) devine:

$$\bar{r}_{NH_3} = \frac{k_2}{K_\gamma}\sqrt{\frac{\gamma_{N_2}}{P}}\left(K_f^2 P^2 x_{N_2} x_{H_2}^{3/2} x_{NH_3}^{-1} - K_\gamma^2 x_{NH_3} x_{H_2}^{-3/2}\right). \tag{14}$$

Fracțiile molare ale azotului și hidrogenului se exprimă în funcție de $x_{NH_3}$ cu ajutorul relațiilor:

$$x_{N_2} = \frac{x_{N_2}^0(1 + x_{NH_3}) - \frac{1}{2}(x_{NH_3} - x_{NH_3}^0)}{1 + x_{NH_3}^0}, \tag{15}$$

$$x_{H_2} = 3x_{N_2}, \tag{16}$$

unde:

$$x_{N_2}^0 = \frac{1 - x_{A^{\circ}}^0 - x_{NH_3}^0}{4}. \tag{17}$$

Pentru dependența constantei de echilibru $K_f$ de temperatura $T_1$ se folosește relația testată anterior [1]:

$$\lg K_f = \frac{2\,001{,}6}{T_1} - 2{,}691122 \lg T_1 - 5{,}519265 \cdot 10^{-5} T_1 + 1{,}848863 \cdot 10^{-7} T_1^2 + 2{,}6899, \tag{18}$$

iar pentru $K_\gamma$ și $\gamma_{N_2}$ cele mai bune rezultate au dat relațiile [1], [5], [19], [20]:

$$K_\gamma = 1{,}7343 - 8{,}143 \cdot 10^{-4} P + (5{,}714 \cdot 10^{-7} P - 2{,}6714 \cdot 10^{-3}) T_1 + 2 \cdot 10^{-6} T_1^2, \tag{19}$$

$$\gamma_{N_2} = 0{,}93421737 + 0{,}3101804 \cdot 10^{-3} T_1 + 0{,}295896 \cdot 10^{-3} P - 0{,}2707279 \cdot 10^{-6} T_1^2 + 0{,}4775207 \cdot 10^{-6} P^2. \tag{20}$$

Constanta $k_2$ din ecuația (14) depinde de temperatură prin intermediul unei relații de tip Arrhenius:

$$k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_1}\right). \tag{21}$$

Factorul preexponențial ($k_{02}$) și energia de activare ($E_2$) din ecuația (21) se determină experimental pentru fiecare sort de catalizator. Cercetări mai recente au arătat că aceste mărimi pot depinde și de valoarea admisă pentru $\alpha$ [19]. În această lucrare, după testarea diferitelor ecuații indicate în literatură [4], [10], [16], [19], [20], s-au selectat valorile: $E_2 = 40\,765$ și $k_{02} = 1{,}7698.10^{15}$ care coincid practic cu cele utilizate de Dyson și Simon [5].

Efectul termic al reacției ($-\Delta_R H_{P,T}$) depinde de temperatură și presiune. Ecuația lui Gillespie și Beattie [16], [22] concordă cel mai bine cu datele experimentale precum și cu valorile calculate luînd în considerație efectul de amestecare [16], [23] pînă la presiuni de 400 at.:

$$-\Delta_R H_{P,T} = -9\,157{,}09 - 5{,}34685T_1 - 0{,}2525.10^{-3}T_1^2 + 1{,}69167.10^{-6}T_1^3 - (0{,}54526 + 840{,}609\,T_1^{-1} + 459{,}734.10^6 T_1^{-3})P. \tag{22}$$

În literatură există puține date experimentale cu privire la căldurile specifice ale componentelor ($N_2$, $H_2$, $NH_3$, $CH_4$ și Ar) la presiuni și temperaturi care să includă parametrii industriali de operare ($T = 300°...800°K$, $P = 150...450$ at.) [24]...[26], [16].

Pe baza nomogramei lui Edmister [28], indicată în literatură, [27], se poate însă aprecia abaterea căldurii specifice, $\Delta C_p$, față de idealitate datorită presiunii ridicate, în funcție de parametrii reduși de stare. Astfel, la valori medii ale parametrilor ($T = 700°K$, $P = 300$ at.), $\Delta C_p \leqslant 0{,}3$ cal/mol grad pentru $N_2$, $H_2$, Ar, $CH_4$ și aproximativ 3 cal/mol grad pentru $NH_3$. Pe această bază se indică următoarele relații de calcul ale căldurilor specifice ale componentelor [29]:

$$\begin{cases} C_{p_{H_2}} = 6{,}952 - 0{,}04576.10^{-2}\,T + 0{,}09563.10^{-5}\,T^2 - 0{,}2079.10^{-9}\,T^3, \\ C_{p_{N_2}} = 6{,}903 - 0{,}03753.10^{-2}T + 0{,}193.10^{-5}T^2 - 0{,}6861.10^{-9}\,T^3, \\ C_{p_{CH_4}} = 4{,}75 + 1{,}2.10^{-2}\,T + 0{,}303.10^{-5}\,T^2 - 2{,}63.10^{-9}\,T^3, \\ C_{p_{Ar}} = 4{,}9675, \\ C_{p_{NH_3}} = 6{,}5846 - 0{,}61251.10^{-2}T + 0{,}23663.10^{-5}T^2 - 1{,}5981.10^{-9}T^3 + \\ \quad + (96{,}1678 - 0{,}067571\,P) + (0{,}2225 + 1{,}6847.10^{-4}P)\,T + \\ \quad + (1{,}289.10^{-4} - 1{,}0095.10^{-7}P)\,T^2. \end{cases} \tag{23}$$

Căldura specifică a amestecului gazos de reacție se poate exprima, ca funcție de compoziție, cu ajutorul relației:

$$\bar{C}_p(P,T,x_i) = \sum C_{pi}(P,T)\,x_i. \tag{24}$$

Fracțiile molare ale azotului și hidrogenului se corelează în funcție de $x_{NH_3}$ prin intermediul relațiilor (15), (16) iar $x_{A''}$ are expresia:

$$x_{A''} = x_{CH_4} + x_{Ar} = x^0_{A''}\,\frac{1 + x_{NH_3}}{1 + x^0_{NH_3}}. \tag{25}$$

Pentru gazul proaspăt din tuburile de răcire, compoziția rămîne neschimbată, exprimată prin $x^0_{N_2}$, $x^0_{H_2}$, $x^0_{NH_3}$, $x^0_{A''}$ dintre care $x^0_{A''}$ și $x^0_{NH_3}$ sînt variabile independente ($x^0_{H_2} = 3x^0_{N_2}$, $x^0_{N_2} = (1 - x^0_{A''} - x^0_{NH_3})/4$).

Datorită efectului termic endoterm de amestecare la presiunile ridicate din reactor relația de aditivitate (24) poate fi afectată de erori. Acestea sînt însă mici avînd în vedere faptul că efectul de amestecare scade cu temperatura [16], [23].

Structura procesului de transfer de căldură cuprinde trei trepte principale în serie : transferul prin stratul de catalizator (la rîndul său structurat) spre peretele tubului, transferul prin peretele tubului și transferul prin faza gazoasă din tubul de răcire.

Coeficientul total de transfer corelează coeficienții corespunzători celor trei trepte în serie în conformitate cu relația :

$$K_T = \frac{1}{1/K_{T_1} + \delta/\lambda + 1/K_{T_2}} .$$

Coeficienții $K_{T_1}$ și $K_{T_2}$ variază de-a lungul stratului datorită variației temperaturii și compoziției gazului care influențează mărimile $\bar{\lambda}$ și $\bar{\mu}$ care intervin în criteriile $\mathcal{N}u$ și $\mathcal{R}e$. Deoarece variațiile sînt mici ($T = 600°...800°K$) s-a considerat o valoare a lui $K_T$ la parametrii medii din reactor ($T = 700°K$, $P = 300$ at., $x_{NH_3} = 0{,}10$), rezultînd $K_T = 500$ kcal/m² h grad, care concordă foarte bine cu valoarea experimentală utilizată de către B a d d o u r și colaboratori [32].

## 4. Testarea modelului

Sistemul de ecuații diferențiale (13) cu coeficienții concretizați prin relațiile (14)...(25), s-a integrat numeric prin metoda R u n g e — K u t t a, cu pas constant, la calculatorul FELIX C-256.

S-au obținut astfel profilurile concentrației ($x_{NH_3}$) și temperaturilor ($T_1, T_2$) pe lungimea reactorului ($z$) (fig. 3).

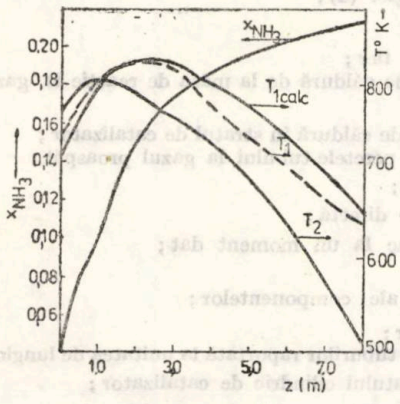



Fig. 3. — Profilurile concentrației și temperaturii din reactor.

Diagrama din fig. 3 prezintă profilurile calculate cu ajutorul modelului precum și curbe (trasate cu linie discontinuă) ale temperaturilor măsurate la diferite lungimi de straturi de catalizator din reactorul industrial. Concordanța este satisfăcătoare. De asemenea concordă valorile extreme (intrare — ieșire) ale concentrației ($x_{NH_3}$) și temperaturii gazului proaspăt ($T_2$). Valori intermediare ale acestora nu au putut fi măsurate pe reactorul industrial.

Pe baza acestui test se poate afirma că modelul stabilit poate fi utilizat la analiza și optimizarea reactorului industrial.

## 5. Concluzii

S-a stabilit modelul matematic al procesului de sinteză a amoniacului din reactorul autoterm cu schimb de căldură continuu prevăzut cu un by-pass de gaz rece care permite variația temperaturii de intrare în strat ($T_{01}$). La stabilirea modelului s-a folosit o formă modificată a ecuației cinetice T e m k i n - P î j e v. S-au corelat principalii coeficienți care intervin în model în funcție de parametrii de operare și final s-a testat modelul concretizat comparînd profilurile calculate cu cele reale. Concordanța bună a valorilor experimentale cu cele calculate pe baza modelului arată că acesta poate fi utilizat la analiza și optimizarea procesului din reactorul considerat.

### Notații și indici

A'' — inerte ($CH_4 + Ar$);
$C_{p_i}$ — căldura specifică a componentelor;
$C_p(P, T_1, x_i)$ — căldura specifică a masei de reacție gazoasă;
$C_p(P, T_2, x_i^0)$ — căldura specifică a gazului de sinteză din tuburile de răcire;
$d_i, d_e$ — diametrul interior și exterior al tuburilor de răcire;
$D$ — diametrul stratului cilindric de catalizator;
$dz$ — porțiune infinit mică din lungimea stratului de catalizator;
$E_2$ — energia de activare a reacției inverse;
$F_1, F_2, F_3$ — funcții;
$f_{N_2}, f_{H_2}, f_{NH_3}$ — fugacitățile componentelor;
$-\Delta_R H_{P,T}$ — efectul termic al reacției (4) la presiuni și temperaturi oarecare;
$k_1, k_2$ — constante de viteză pentru reacția directă și respectiv inversă;
$K_f$ — constanta de echilibru a reacției (4);
$K_\gamma = \gamma_{NH_3}/\sqrt{\gamma_{H_2}\gamma_{H_2}^3}$ — constantă;
$[K]_s$ — masa de contact pe baze de fier;
$K_T$ — coeficientul total de transfer de căldură de la masa de reacție la gazul de sinteză din tuburile de răcire;
$K_{T_1}$ — coeficientul global de transfer de căldură în stratul de catalizator;
$K_{T_2}$ — coeficientul de transfer de la peretele tubului la gazul proaspăt;
$n_T^0$ — debitul molar inițial, [kmol/s];
$n_{02}$ — debitul molar de gaz de răcire directă;
$n_{NH_3}$ — numărul de moli de amoniac la un moment dat;
$P$ — presiunea totală în reactor;
$p_{N_2}, p_{H_2}, p_{NH_3}$ — presiunile parțiale ale componentelor;
$R$ — constanta universală a gazelor;
$S_2 = N_{tub}\,\pi d_e$ — suprafața de transfer a tuburilor raportată la unitatea de lungime de strat;
$S_1$ — aria secțiunii transversale a stratului cilindric de catalizator;
$r_{NH_3}$ — viteza de reacție;
$T_1$ — temperatura gazului masei de reacție la un moment dat;
$T_2$ — temperatura de sinteză din tuburile de răcire;
$x_{N_2}, x_{H_2}, x_{NH_3}, x_{A''}$ — fracțiile molare ale componentelor la un moment dat;
$x_{N_2}^0, x_{H_2}^0, x_{NH_3}^0, x_{A''}^0$ — fracții molare ale componentelor la intrarea în reactor ($z = 0$);
$W$ — viteza globală a procesului;
$\alpha$ — exponent în ecuația cinetică T e m k i n - P î j e v;
$\gamma$ — coeficient de fugacitate;
$\delta$ — grosimea peretelui tubular de răcire;
$\lambda$ — conductivitatea termică a peretelui tuburilor;

$\overline{\lambda}$ — conductivitatea amestecului gazos;
$\overline{\mu}$ — viscozitatea amestecului gazos;
$[]_g$ — fază gazoasă;
$[]_s$ — fază solidă.

*Primită la 27 septembrie 1978*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de tehnologie chimică anorganică și materiale de construcții*

## BIBLIOGRAFIE

1. Calistru C., Siminiceanu I., Petrilă C., Rev. Chim., **28**, *5*, 447 (1977).
2. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanțelor anorganice*. EDP. Buc., 1972.
3. Calistru C., *Tehnologia îngrășămintelor minerale*. Curs predat în anul universitar 1977—1978, Inst., polit. Iași.
4. Темкин М. И., ЖФХ, **24**, 1 312 (1950).
5. Dyson D. C., Simon J. M., Ind. Eneg. Chem. Fundam., **7**, 605 (1968).
6. Temkin M. I., Pyzhev V., J. Phys. Chem., **13**, 851 (1939).
7. Temkin M. I., Pyzhev V., Acta Physicochim., **12**, 327 (1940).
8. Темкин М. И., Морозов Н. М., Шапатина Е. Н., Кинет. и катал., **4**, 565 (1963).
9. Морозов Н. М., Лукянова Л. И., Темкин М. И., Кинет. и катал., **6**, 82 (1965).
10. Лившиц В. Д., Сидоров И. П., ЖФХ, **26**, 538 (1952).
11. Anderson R. B., Ind. Eng. Chem., **52**, 89 (1960).
12. Bokhoven C., Van Heerden C., Westrik R., Zwietering P., *Catalysis*. Vol. III, Reinhold, New York, 1951.
13. Brill R., J. Chem. Phys., **19**, 1047 (1951).
14. Buzzi-Ferraris G., Donati G., Ing. Chim. Ital., **6**, 1 (1970).
15. Emmett P. H., Kummer J. T., Ind. Eng. Chem., **35**, 677 (1943).
16. Nielson A., *An Investigation on Promoted Iron Catalysts for Synthesis of Ammonia*. 3d. Ed., Jug. Gjellerups Forlag, Copenhagen, 1968.
17. Nielson A., Kjaer J., Hansen B., J. Catal., **3**, 68 (1964).
18. Сидоров И. П., Лившиц В. Д., ЖФХ, **21**, 1 177 (1947).
19. Guacci M., Traina F., Buzzi-Ferraris G., Barisone R., Ind. Eng. Chem. Proscess. Des. Dev., **16**, *2*, 166 (1977).
20. Buzzi-Ferraris G., Donati G., Rejna F., Carrà S., Chem. Eng. Sci., **29**, 1621 (1974).
21. Murase A., Roberts H. L., Converse A. O., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., **9**, *4*, 503 (1970).
22. Gillespie L. J., Beattie J. A., Phys. Rev., **36**, 1008 (1930).
23. Казарновский Ю. С., Карапетянц М. К., ЖФХ, **15**, 966 (1941).
24. Granet I., Petr. Ref., **33**, 5, 205 (1954).
25. Granet I., Kass P., Petr. Ref., **32**, *3*, 149 (1953).
26. Grahl E. R., Petr. Proces. **8**, 562 (1953).
27. Reid R. C., Sherwood T. K., *The Properties of Gases and Liquids*. Mc. Graw-Hill Book Comp., New York, 1966, 296.
28. Edmister W. C., Jarborough L., AICHE J., **9**, 240 (1963).
29. Shah M. I., Ind. Eng. Chem., **59**, *1*, 72 (1967).
30. Leva M., Grummer M., Ind. Eng. Chem., **40**, 415 (1948).
31. Bratu Em. A., *Operații și utilaje în industria chimică*. Vol. II, Ed. Tehn., Buc., 1970.
32. Baddour R. F., Brian P. L. T., Logeais B. A., Eymery J. P., Chem. Eng. Sci., **20**, 281 (1965).

# MODELING OF THE AMMONIA SYNTHESIS PROCESS

## II. Modeling of the Process which takes Place in an Autothermal Reactor with Continuous Heat Exchange

(Summary)

The mathematical model of an autothermal ammonia synthesis reactor with continuous heat exchange and an additional cold gas stream has been developed. A modified T e m k i n — P y z h e v equation and precise correlations of the coefficients have been used for this purpose.

Comparing the experimental reactor temperature profile with the computed curves, based on the established model, its validity has been tested.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 54.07; 661.8...4; 615.7

# SYNTHESES OF ANTICANCEROUS SUBSTANCES

## XXII. CONDENSATION OF THE DIETHYLIC ESTER OF N-(*p*-AMINOBENZOYL) L-ASPARAGIC ACID WITH AROMATIC ISOTHIOCYANATES

BY

C. H. BUDEANU, VALERIU ŞUNEL, I. MAZILU and M. APOSTOLESCU

## 1. Introduction

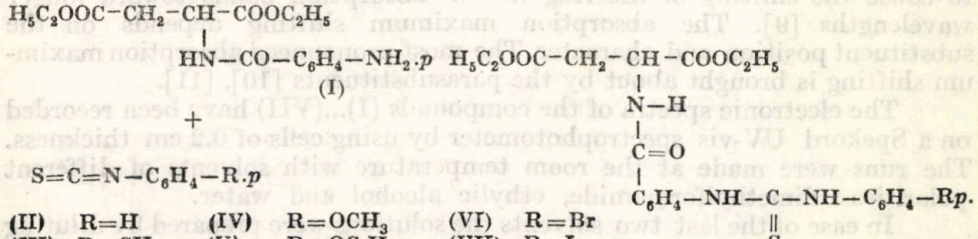
Syntheses of some L-asparagic acid derivatives are important especially since asparagic acid is a homologous of glutamic acid being able to substitute for it in certain processes. A derivative of the latter, the *p*-aminobenzoyl-L-glutamic acid, is a component of the folic acid, a compound particularly important in the metabolism of nucleoproteides and desoxyribonucleic acids.

Beside certain effects in cancerous processes the N-(*p*-amino-benzoyl)-L-asparagic acid as well as its N-acylated derivatives might also exert an eventual antagonistic effect against the *p*-aminobenzoyl-L-glutamic acid.

In our previous papers new derivatives of L-asparagic acid and L-asparagine with biological activity have been synthesized. Starting from N-(*p*-nitrobenzoyl)-L-asparagic acid and N-(*p*-nitrobenzoyl)-L-asparagine the N-(*p*-aminobenzoyl)-L-asparagic acid [1], N-(*p*-aminobenzoyl)-L-asparagine [2] and a series of acylated dipeptides [1]...[6] have been synthesized.

## 2. Results and Discussion

To study the correlation between the chemical structure and the biological activity the synthesis of some derivatives containing sulphur at the amino group in the diethylic ester of N-(*p*-aminobenzoyl)-L-asparagic acid was performed. Thus, by treating the diethylic ester of N-(*p*-aminobenzoyl)-L-asparagic acid, obtained according to litterature indication [7], with phenyl, *p*-methoxy-, *p*-ethoxy-, *p*-bromo- and *p*-iodo-isothiocyanated in anhydrous ethylic alcohol medium the diethylic esters of the corresponding *p*-(N-aryl-thio-carbamoyl)-aminobenzoyl-L-asparagic acids (II)...(VII) were obtained :



(II) R=H (IV) R=$OCH_3$ (VI) R=Br
(III) R=$CH_3$ (V) R=$OC_2H_5$ (VII) R=I

(II)...(VII)

The six urea derivatives which are not yet described in the literature are solid, crystalline products melting within a narrow temperature range. Their structure was elucidated by elemental analyses and IR spectral measurements. The IR spectra of the compounds (I)...(VII) show a wide band at 2 580...3 320 $cm^{-1}$ due to the vibrations of the amidic groups. The amide (I) and amide (II) bands occur at 1 610...1 670 $cm^{-1}$ and 1 514... ...1 535 $cm^{-1}$, respectively. A signal at about 1 167 $cm^{-1}$ is characteristic of the C=S thioureic group [8].

In order to obtain the thioureas described in the present paper, equimolecular amounts of the diethylic ester of *p*-aminobenzoyl-L-asparagic acid and aromatic isothiocyanates were refluxed in anhydrous ethylic alcohol medium for 90 min. After cooling the reaction mixture at +5°C under continuous stirring a viscous product occurs which after repeated washings with anhydrous ethylic ether is obtained as a fine light-yellow powder. The pure product is obtained by recrystallization from ethylic alcohol followed by filtration and drying in a oven under low pressure and temperatures of 40°...50°C.

The formulas, analysis data and the yields for the obtained products are listed in Table 1.

**Table 1**

*Structure Formula and Analytical Data of the N-(p-Arylthiocarbamoyl-aminobenzoyl)-L-asparagic Acids*

| No. | Molecular structure | C,[%] | | H,[%] | | N,[%] | | Yield % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | calcd. | found | calcd. | found | calcd. | found | |
| I | $C_{15}H_{20}H_2O_5$ | 58.44 | 58.70 | 6.50 | 6.20 | 9.09 | 8.81 | 70 |
| II | $C_{22}H_{25}N_3O_5S$ | 59.59 | 59.11 | 5.64 | 5.84 | 9.48 | 9.68 | 65 |
| III | $C_{23}H_{27}N_3O_5S$ | 60.40 | 60.20 | 5.90 | 5.54 | 9.19 | 8.97 | 60 |
| IV | $C_{23}H_{27}N_3O_6S$ | 58.35 | 58.45 | 5.70 | 5.90 | 8.87 | 8.69 | 62 |
| V | $C_{24}H_{29}N_3O_6S$ | 59.13 | 58.88 | 5.95 | 5.80 | 8.62 | 8.42 | 60 |
| VI | $C_{22}H_{24}BrN_3O_5S$ | 50.57 | 50.22 | 4.60 | 4.30 | 8.04 | 7.64 | 55 |
| VII | $C_{22}H_{24}IN_3O_5S$ | 46.40 | 46.50 | 4.21 | 4.46 | 7.38 | 7.60 | 52 |

A series of physical properties of the synthesized products, such as their UV spectra, have also been studied to obtain more precise informations about their structure and the substituent nature influence.

The grafting of certain substituents on the benzene ring is known to cause the shifting of the ring $\pi - \pi^*$ absorption bands toward longer wavelengths [9]. The absorption maximum shifting depends on the substituent position and character. The most pronounced absorption maximum shifting is brought about by the parasubstituents [10], [11].

The electronic spectra of the compounds (I)...(VII) have been recorded on a Spekord UV-vis spectrophotometer by using cells of 0.2 cm thickness. The runs were made at the room temperature with solvents of different polarities: dimethylformamide, ethylic alcohol and water.

In case of the last two solvents the solutions were prepared by diluting the base DMFA solution (9 ml solvent + 1 ml DMFA solution) since the

substances are insoluble in water and ethylic alcohol and soluble in dimethylformamide. The witness solution was prepared similarly, with the same solvent/DMFA ratio.

The absorption maxima and the extinction coefficients are listed in Table 2.

**Table 2**

*Ultraviolet Absorption Maxima for the Compounds under Study*

| Compound | DMFA Solutions | | Alcohole solutions | Water solutions |
|---|---|---|---|---|
| | $\lambda_{max}$ nm | $\varepsilon_{max} \cdot 10^2$ | $\lambda_{max}$ nm | $\lambda_{max}$ nm |
| I | 281 | 194 | 282 | 276 |
| II | 283 | 190 | 282 | 280 |
| III | 295 | 202 | 294 | 285 |
| IV | 283 | 265 | 280 | 270 |
| V | 271 | 112 | 265 | 260 |
| VI | 274 | 225 | 268 | 266 |
| VII | 280 | 104 | 282 | 275 |

To identify the absorption bands within the UV range the absorption of the diethylic ester of N-(*p*-aminobenzoyl)-L-asparagic acid (I) was taken into account for comparison. The studied compounds show a single absorption band between 260...330 nm with the maximum at about 280 nm.

By analysing the distribution of the $\Sigma_{max}$ values of the $10^4$ order for the seven compounds under study the transition was found to be of the $\pi-\pi^*$ type. The absorption maximum shifting to the longer wavelengths is due to the substituent influences on the nitrogen unshared electrons which are in conjugation with the aromatic system.

In case of N-acyl-derivatives of the types (V) and (VI) the nature of the substituent in the isothiocyanate aromatic ring exerts a stronger bathochromic effect on the molecule in the following order : $-CH_3 < -OCH_3$.

The $-OCH_3$ group in the *p*-methoxy-phenyl-isothiocyanate intervenes probably by a conjugation effect.

The spectra of these products recorder in various solvents indicate the solvent polarizabilities not to modify essentially the values of the transition energies, $\lambda_{max}$ (Table 2). On these way it is confirmed that the electronic transition is of the $\pi-\pi^*$ type and the solvent—substance interaction is unsignific ant.

## 3. Conclusions

By reacting the diethylic ester of N-(*p*-aminobenzoyl)-L-asparagic acid with different aromatic isothiocyanates the corresponding thioureas (I1)...(VII) have been obtained.

The structure of the synthesized compounds was confirmed by both quantitative elemental analyses and IR spectral measurements. The absorption bands characteristic of both functional groups and certain valence vibrations were evidenced.

The UV electronic spectra indicated the existance of electronic interferences of some atom groups in the molecules of the synthesized thioureas.

*Received, August 7, 1978*

*Polytechnic Institute, Jassy, Department of Macromolecular and Organic Chemistry*

## REFERENCES

1. Budeanu C. H., Şunel V., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi 15, s. Ic, 67 (1969).
2. Budeanu C. H., Şunel V., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, 20, s. Ic, 207 (1974).
3. Budeanu C. H., Şunel V., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, 20, s. Ic, 199 (1974).
4. Budeanu C. H., Şunel V., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. Ic, 20, 197 (1974).
5. Budeanu C. H., Şunel V., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, 20, s. Ic, 59 (1974).
6. Budeanu C. H., Şunel V., Iancu I., Dăneţ D., Dăneţ R., Rev. Medico-Chirurgicală, Iaşi, 77, 817 (1973).
7. Budeanu C. H., Druţă I. D., An şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, 8, s. Ic, 225 (1962).
8. Avram M., Mateescu D., *Spectroscopia în infraroşu aplicată în chimia organică*. Ed. Tehn., Buc., 1966, 160—172.
9. Jaffe H. H., Orchim M., *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*. John Wiley a. Sons, New-York, 1962, 182—195.
10. Pao K.X.P., *Электронные спектры в химии*, (transl. from English). Изд. Мир, M., 1964, 27—36.
11. Pogany I., Banciu M., *Metode fizice în chimia organică*. Ed. şt., Buc., 1972, 131—175.

## SINTEZE DE SUBSTANŢE ANTICANCEROASE

### XXII. Condensarea esterului dietilic al acidului N-(*p*-aminobenzoil)-L-asparagic cu izotiocianaţi aromatici

(Rezumat)

În scopul obţinerii de noi substanţe cu posibilă activitate biologică s-au sintetizat derivaţi cu sulf la grupa aminică a esterului dietilic al acidului N-(*p*-aminobenzoil)-L-asparagic, prin tratare cu izotiocianţi aromatici.

Studiindu-se spectrele electronice de absorbţie în ultraviolet, s-a constatat existenţa unor interinfluenţe electronice ale unor grupări de atomi prezente în moleculele tioureelor sintetizate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D.K. 547.425

# ORGANISCHE SCHWEFELVERBINDUNGEN

## XI. DIHYDRAZIDONE DES 2,5-BIS (CARBONSÄUREMETHYLMERCAPTO)-1,3,4-THIADIAZOLS

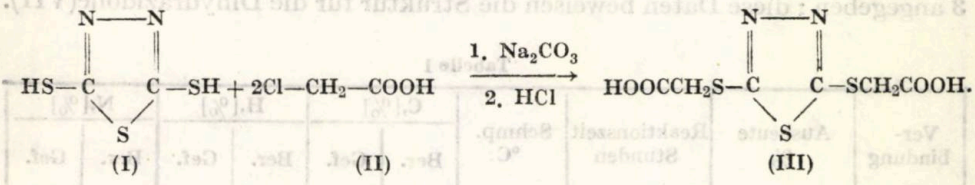
VON

AL. CAŞCAVAL, H.-J. CANTOW und G. WEGNER

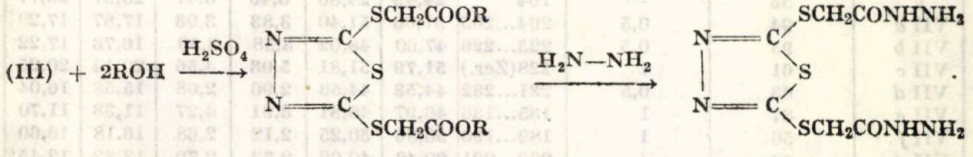
## 1. Einführung

1, 3, 4-Thiadiazol und ihre Derivaten haben zahlreiche Anwendungen als Ätzungsschutzmittel, Cyanin-Farbstoffe, komplexierende Reagenz für die Metalle [1] auch als Verbindungen mit physiologische Aktivität [2]...[4].

Eine interessante Verbindung von diesen Schwefel-Stickstoff Heterocyclus, 1, 3, 4-Thiadiazol-2,5-Dithiol (I) ist von H. Busch [5] durch die Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Hydrazin in basische Katalyse dargestellt; aus der Hoffnung daß die Verbindung (I) gibt, normalerweise die charakteristische Thiol-Reaktionen (z. B. Alkylierung), haben wir probiert die Reaktion mit Chloressigsäure (II). So haben wir 2,5-Bis(Carbonsäuremethylmercapto)-1,3,4-Thiadiazol (III) dargestellt:




Veresterung des Dicarbonsäures (III) mit Methanol auch Äthanol und weiter die Hydrazinolyse ergeben die Verbindungen (IV *a*), (IV *b*) auch (V)[6]:




*a*: R=$CH_3$; *b*: R=$C_2H_5$

Die Verbindungen (IV) und (V) eignen sich für die Synthese von Polyester oder Polyhydrazone.

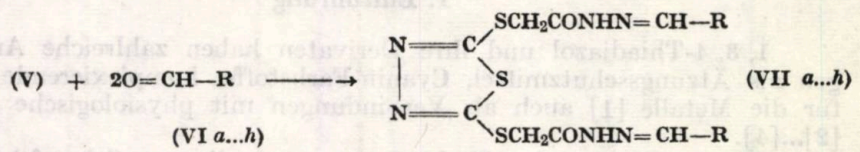
Hier stellen wir die Synthese auch die Spektralanalyse des Dihydrazides (V), die haben wir durch die Kondensation mit einigen aromatische Aldehyde in die Dihydrazidone (VII *a...e*) gewandelt.

Diese neue Verbindungen könnten sein physiologisch aktive denn sie besitzen auch die 1, 3, 4-Thiadiazol-Kern auch die **C = N—NH—CO—** System.

Die Arbeit ist in Zusammenhang mit den Versuchen über die organische Schwefelverbindungen die haben wir seit 1970 angefangen [7], [8].

## 2. Ergebnisse

Wir fanden, daß Dihydrazidone (VII *a...h*) in sehr einfacher Weise mit gute Ausbeuten erhält man, wenn läßt man die Dihydrazide (V) und aromatische Aldehyde (VI *a...h*) einwirken :




*a* : R= $C_6H_5$,
*b* : R= $2(HO)C_6H_4$,
*c* : R= $4(CH_3)_2NC_6H_4$,
*d* : R= $2ClC_6H_4$,
*e* : R= $3(CH_3O)4(HO)C_6H_3$,
*f* : R= $4(CH_3O)C_6H_4$,
*g* : R= $2,4Cl_2C_6H_3$,
*h* : R= $2(O_2N)C_6H_4$.

Die erhaltene Ergebnisse : Ausbeute, Schmelzpunkte auch die Elementaranalyse-Daten sind in die Tabelle 1 angegeben. Die IR-Daten sind in die Tabelle 2 und die $^1H$—NMR-Daten einiger Verbindungen sind in die Tabelle 3 angegeben ; diese Daten beweisen die Struktur für die Dihydrazidone(VII).

**Tabelle 1**

| Verbindung | Ausbeute % | Reaktionszeit Stunden | Schmp. °C | C,[%] | | H,[%] | | N,[%] | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. |
| III | 74 | — | 170...171 | 27,06 | 26,80 | 2,25 | 1,80 | 10,52 | 10,69 |
| IV *a* | 81 | — | 73...74 | 32,65 | 32,81 | 3,40 | 3,38 | 9,52 | 9,87 |
| IV *b* | 60 | — | 59...60 | 37,26 | 37,69 | 4,35 | 3,97 | 15,05 | 15,12 |
| V | 53 | — | 164 | 24,49 | 24,80 | 3,40 | 3,47 | 28,57 | 28,77 |
| VII *a* | 94 | 0,5 | 204...205 | 51,06 | 51,40 | 3,83 | 3,93 | 17,87 | 17,29 |
| VII *b* | 95 | 0,5 | 225...226 | 47,60 | 48,02 | 3,58 | 3,59 | 16,73 | 17,22 |
| VII *c* | 61 | 1 | 228(Zer.) | 51,79 | 51,81 | 5,03 | 4,56 | 20,14 | 20,25 |
| VII *d* | 63 | 0,5 | 231...232 | 44,53 | 44,56 | 2,96 | 2,68 | 15,58 | 16,04 |
| VII *e* | 87 | 1 | 135...136 | 46,97 | 46,81 | 3,91 | 4,27 | 11,38 | 11,70 |
| VII *f* | 56 | 1 | 189...190 | 50,86 | 50,25 | 2,12 | 2,68 | 16.18 | 16,60 |
| VII *g* | 66 | 4 | 230...231 | 39,48 | 40,02 | 2,33 | 2,79 | 13,82 | 13,45 |
| VII *h* | 35 | 4 | 185...186 | 42,85 | 42,50 | 2,85 | 2,83 | 20,00 | 19,60 |

Tabelle 2

| Verbindung | $\nu_{CO}$ $cm^{-1}$ | weitere Maxima $cm^{-1}$ |
|---|---|---|
| III | 1 710 (COOH) | 3 000, 2 900, 1 500, 1 470, 1 300, 1 200, 1 050, 900, 850,740 |
| IV *a* | 1 730 ($COOCH_3$) | 2 950, 1 450, 1 400, 1 370, 1 300, 1 200, 1 150, 780 |
| IV *b* | 1 730 ($COOCH_2$) | 2 950, 1 500, 1 400, 1 310, 1 160, 1 000, 890, 740 |
| VII *a* | 1 670 (CONH) | 3 100, 2,980, 1 610, 1 380, 1 220, 1 205, 1 130, 780 |
| VII *b* | 1 675 (CONH) | 3 200, 2 990, 1 620, 1 490, 1 260, 1 200, 1 105, 750 |
| VII *c* | 1 670 (CONH) | 3 180, 2 900, 1 600, 1 410, 1 360, 1 220, 1 050, 940, 760 |
| VII *d* | 1 670 (CONH) | 3 160, 2 900, 1 600, 1 530, 1 420, 1 370, 1 040, 950, 800 |
| VII *e* | 1 670 (CONH) | 3 250, 2 900, 1 600, 1 520, 1 450, 1 400, 1 300, 1 050, 780. |

Tabelle 3

| Verbindung | Chemische Verschiebung ppm |
|---|---|
| III | 4,1...4,3 (4H, $SCH_2$) |
| IV *a* | 3,7 (6H, $CH_3$) ; 4,26 (4H, $SCH_2$) |
| IV *b* | 1,10...1,35 (6H, $2CH_3$) ; 3,9...4,1 (4H, $2CH_2$) ; 4,2 (4H, $2CH_2$) |
| VII *a* | 4,2...4,6 (4H, $2CH_2$) ; 7,4...7,7 (10H, 2 Phenyl) ; 8,1...8,3 (2H, 2CH), 11,9 (2H, H) |
| VII *b* | 4,2...4,6 (4H, $2CH_2$) ; 7,0...7,8 (8H, Phenyl) ; 8,5 (2H, 2CH) ; 11,2 (2H, NH) ; 12,1 (2H, OH) |
| V | 4,1...4,4 (4H, $2NH_2$) ; 3,95 (4H, $2CH_2$) ; 9,25 (2H, 2NH). |

## 3. Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren (KBr) wurden mit einem Spekord-71 IR-Spektrophotometer, die $^1$H-NMR-Spektren mit einem JEOL 60 Mhz-Gerät (in DMSO-$D_6$ und HMDS als interner Standard) aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (VII *a...h*)**

Berechnete Mengen Dihydrazid (V) und aromatische Aldehyde (VI *a...h*) in Äthanol einige Zeit(s. Tabelle 1) unter Rückfluß gekocht. Man lässt den Ansatz abkühlen, zur Kristallisation stehen, saugt man die gebildeten Kristalle und kristallisiert aus Äthanol um.

Al. C. verdankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für eine Stipendium.

*Eingegangen am 29. Juli 1978*

*Technische Hochschule, Jassy,*
*Lehrstuhl für organische und makromolekulare Chemie*
*und*
*Universität Freiburg i. Br.,*
*Institut für Makromolekulare Chemie „Hermann Staudinger Haus"*
*Bundesrepublik Deutschland*

## LITERATURVERZEICHNIS

1. Sherman W. R., in Elderfield R. C., *Heterocyclic Compounds*. Vol. 7, 1961, 541.
2. * * * U. S. Patent 3 919 428 (1975); C.A., 84, 59 487 b (1976).
3. * * * U. S. Patent 3 990 881 (1975); C.A., 86, 89 829 y (1977).
4. * * * U. S. Patent 3 990 882 (1975); C.A., 86, 89 830 s (1977).
5. Busch M., Ber. dtsch. chem. Ges., 27, 2507 (1894).
6. Caşcaval Al., unveröffentliche Ergebnisse.
7. Zugrăvescu I., Caşcaval Al., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, 16, s. Ic, 81 (1970).
8. Caşcaval Al., Bul. Inst. polit., Iaşi, XXV (XXIX), *1—2*, s. II (1979).

## COMBINAŢII ORGANICE ALE SULFULUI

### XI. Dihidrazidone ale 2,5-bis(carboximetilmercapto)-1, 3, 4-tiadiazolului

(Rezumat)

Se studiază prepararea şi caracterizarea analitică-spectrală a unor derivaţi de tiadiazol cu eventuală acţiune fiziologică care ar putea servi, dată fiind prezenţa a două grupări funcţionale (COOH, $COOCH_3$, $CONHNH_2$), ca materii prime în sinteza poliesterilor sau polihidrazidonelor.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

C, Z, 547.789.6

# SINTEZA UNOR SĂRURI DE BENZTIAZOLIU

DE

IOANA CIOCOIU și I. ZUGRĂVESCU

Membru corespondent
al Academiei R. S. România

## 1. Introducere

Scopul cercetărilor efectuate l-a constituit studierea posibilităților de obținere a unor amfioni de structură ilidică derivați de la benztiazol.

Una din căile de sinteză a benztiazoliu-ilidelor folosită de noi a fost așa numita „metodă a sării". Utilizarea acestei metode a condus la obținerea de noi săruri cuaternare de benztiazoliu, cu randamente bune.

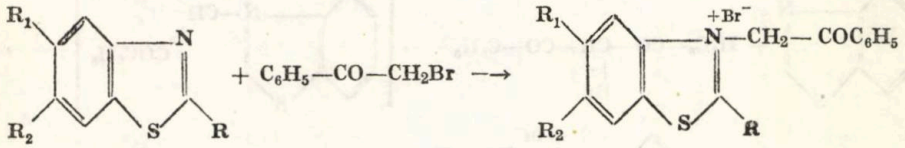
## 2. Rezultate și discuții

Încă în 1935 F. Kröhnke [1] a folosit „metoda sării" pentru sinteza primei ilide heterociclice:

Ca urmare, s-au preparat o serie de săruri cuaternare de benztiazoliu ca atare sau divers substituite în pozițiile 2, 5 și 6, cu derivați α-halogen carbonilici, ca bromura de fenacil, bromacetatul de etil, bromdibenzoilmetan.

Primul derivat α-halogen carbonilic studiat în reacția sa cu benztiazolii a fost bromura de fenacil. S-a efectuat reacția după metoda folosită de F. Kröhnke [2] pentru bromura de N-fenacil-benztiazoliu și pentru bromura de 2-metil-N-fenacil-benztiazoliu [3], [4].

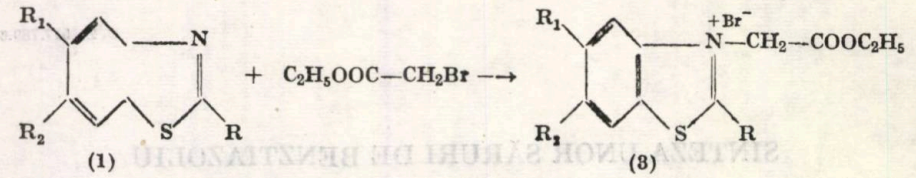
S-au preparat sărurile cuaternare de benztiazoliu (2) din bromura de fenacil și următorii benztiazoli (1):



(1) (2)

[2] *a*: R = $R_1$ = $R_2$ = H;
*b*: R = $R_1$ = H; $R_2$ = $OCH_3$;
[3] *c*: R = $CH_3$; $R_1$ = $R_2$ = H;
[5] *d*: R = $C_2H_5$; $R_1$ = $R_2$ = H;
*e*: R = $C_2H_5$; $R_1$ = $NO_2$; $R_2$ = H.

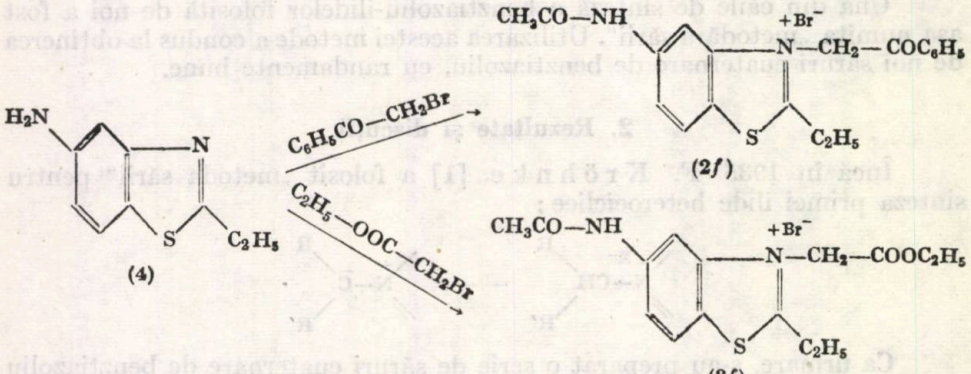
Reacția bromacetatului de etil cu benztiazolul ca atare sau divers substituit în pozițiile 2, 5 și 6 a condus de asemenea la săruri cuaternare de benztiazoliu (3):



(1) (3)

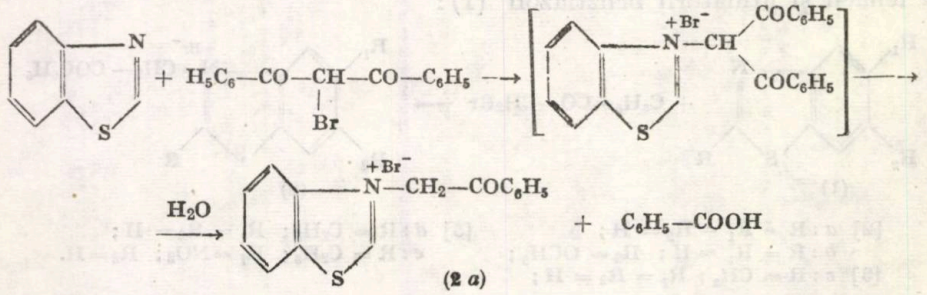
$a$: R = $R_1$ = $R_2$ = H;
$b$: R = $R_1$ = H; $R_2$ = $OCH_3$;
[5] $c$: R = $CH_3$; $R_1$ = $R_2$ = H;
[5] $d$: R = $C_2H_5$; $R_1$ = $R_2$ = H;
$e$: R = $C_2H_5$; $R_1$ = $NO_2$; $R_2$ = H.

Mai trebuie de menționat că s-au efectuat și reacțiile 2-etil-5-aminobenztiazolului (4) cu bromură de fenacil și bromacetat de etil. În ambele cazuri reacția a decurs cu formarea stării cuaternare respective ((2*f*), (3*f*)) având loc concomitent o reacție secundară de acilare a grupării aminice din poziția 5 a nucleului benztiazolic.



(4) (2*f*) (3*f*)

Sarea cuaternară (2 *a*) a fost obținută și pe o cale nouă, folosind o α-halodicetonă — bromdibenzoilmetanul. Lucrînd în condiții diferite s-a reușit să se separe, în toate cazurile, bromura de N-fenacil-benztiazoliu și un produs cristalin care a fost identificat ca fiind acid benzoic. S-a presupus că în cursul reacției, în prezența urmelor de apă din aer, s-a eliminat una din grupele fenacil din molecula sării sub formă de acid benzoic.



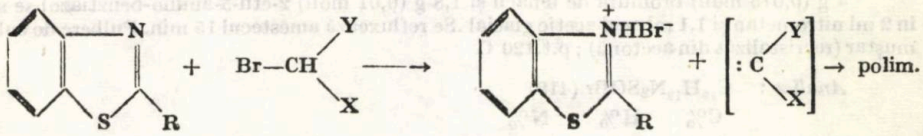
(2 *a*)

În continuarea cercetărilor s-a încercat prepararea unor săruri cuaternare de benztiazoliu cu doi substituenți activanți la atomul de carbon legat de azotul cuaternar [6]. Astfel reacția 2-metil-benztiazolului cu bromacetatul de etil a decurs cu formarea bromhidratului 2-metil-benztiazolului și nu a sării corespunzătoare, după cum ne-am așteptat.

În aceleași condiții benztiazolul conduce numai la produși uleioși, de culoare brună.

Asemănător se comportă benztiazolul în reacția cu brommalonatul de etil precum și cu brommalodinitrilul.

Eșecul încercărilor de mai sus se datorește ușurinței unor derivați halogenați de a forma carbene în prezența benztiazolului. Astfel, în reacția cu derivații halogenați menționați benztiazolul captează o moleculă de hidracid, formînd săruri. Carbena se polimerizează conducînd la produși uleioși, nedefiniți, iar benztiazolul se izolează sub forma bromhidratului său.




R=H ; $CH_3$

## 3. Partea experimentală

a) *Bromura de N-fenacil-benztiazoliu (2 a)*

Se amestecă 1,08 ml (0,01 moli) benztiazol și 3,08 g bromdibenzoilmetan fin mojarat. Se ține acest amestec la temperatura camerei timp de 48 ore. Cristale albe (recristalizat din metanol); p.t.270°C. Același rezultat se obține lucrîndu-se în soluție benzenică anhidră. Din mediul de reacție a fost separat în același timp și acidul benzoic.

*Analize*: $C_{15}H_{12}NSOBr$ (334)

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculat: | 53,89 | 3,59 | 4,19 |
| Găsit: | 53,22 | 3,21 | 4,69 |

Spectru IR (KBr): 1 710 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$.

Spectru RMN (DMSO): singlet $\delta = 6,70$ ppm (2H) $CH_2$ legat de $N^+$; multiplet $\delta =$ = 7,50...8,50 ppm (8H) protoni aromatici.

b) *Bromura de N-fenacil-6-metoxi-benztiazoliu (2 b)*.

Se dizolvă 1,65 g (0,01 moli) 6-metoxi-benztiazol și 3 g (0,015 moli) bromură de fenacil în 3 ml nitrometan. Se refluxează soluția 15 min adăugîndu-se apoi 75 ml acid acetic glacial după care se mai refluxează 10 min. Se precipită sarea (2 *b*) cu metanol—eter etilic. Pulbere gris (recristalizat din metanol—eter etilic).

*Analize*: $C_{16}H_{14}NO_2BrS$ (364)

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculat: | 52,72 | 3,54 | 3,84 |
| Găsit: | 52,44 | 3,88 | 3,80 |

Spectru IR (KBr): 1 690 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$; 1 230 $cm^{-1}$ $\nu_{C-OR}$; 780 $cm^{-1}$ $\nu_{CH\ arom.monosubstit.}$

Spectru RMN (DMSO): singlet $\delta = 3,95$ ppm (3H) $OCH_3$; singlet $\delta = 6,75$ ppm (2H) $CH_2$ legat de $N^+$; multiplet $\delta = 7,50...8,40$ ppm (8H) protoni aromatici; singlet $\delta = 10,60$ ppm (1H) H din poziția 2.

c) *Bromura de N-fenacil-2-etil-5-nitro-benztiazoliu (2 e)*

2,08 g (0,01 moli) 2-etil-5-nitro-benztiazol și 1,99 g (0,01 moli) bromură de fenacil se solvă în 3 ml nitrometan și 0,5 ml acid acetic glacial. Se refluxează soluția 1,5 ore. Se obține un produs cu p.t. 195°C după recristalizare din eter etilic.

Analize : $C_{17}H_{15}N_2SO_3Br$ (401)

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculat : | 50,12 | 3,68 | 6,88 |
| Găsit : | 49,60 | 4,00 | 6,58 |

Spectru IR (KBr) : 1 700 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$; 1 540 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2\ asim.}$ ; 1 330 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2\ sim.}$

Spectru RMN (DMSO) : triplet $\delta = 1{,}40$ ppm (3H) $CH_3$ din etil ; cuartet $\delta = 4{,}45$ ppm (2H) $CH_2$ din etil ; singlet $\delta = 6{,}70$ ppm (2H) $CH_2$ legat de $N^+$ ; multiplet $\delta = 7{,}40..8{,}50$ ppm (8H) protoni aromatici.

d) *Bromura de N-fenacil-2-etil-5-acetamido-benztiazoliu (2 f).*

4 g (0,015 moli) bromură de fenacil și 1,8 g (0,01 moli) 2-etil-5-amino-benztiazol se solvă în 2 ml nitrometan și 1,1 ml acid acetic glacial .Se refluxează amestecul 15 min. Pulbere de culoare muștar (recristalizat din acetonă) ; p.t.120°C.

*Analize* : $C_{19}H_{19}N_2SOBr$ (419)

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculat : | 54,41 | 4,53 | 6,68 |
| Găsit : | 55,00 | 4,24 | 6,30 |

Spectru IR (KBr) : 3 400 $cm^{-1}$ $\nu_{NH\ amidic}$ ; 1 670 $cm^{-1}$ $\nu_{CO\ amidă\ I}$ ; 1 700 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O}$ ; 1 630 $cm^{-1}$ $\nu_{bandă\ amidă\ II}$ .

e) *Bromura de N-carbetoximetil-benztiazoliu (3 a)*

Un amestec de 1,08 ml (0,01 moli) benztiazol și 1,11 ml (0,01 moli) bromacetat de etil ($d = 1{,}50$ g/cm³) se solvă în 3 ml nitrometan. Se refluxează soluția timp de 20 min. Cristale bej-gălbui (recristalizat din cloroform—eter de petrol) ; p.t. 175°C.

*Analize* : $C_{11}H_{12}NSO_2Br$ (302)

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculat : | 43,70 | 3,97 | 4,65 |
| Găsit : | 43,58 | 3,89 | 4,60 |

Spectru IR (KBr) : 1 710 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ est.}$ .

Spectru RMN ($CDCl_3$) : triplet $\delta = 1{,}45$ ppm (3H) $CH_3$ din etil ; cuartet $\delta = 4{,}45$ ppm (2H) $CH_2$ din etil ; singlet $\delta = 6{,}7$ ppm (2H) $CH_2$ legat de $N^+$ ; multiplet $\delta = 7{,}45...8{,}45$ ppm (4H) protoni aromatici.

f) *Bromura de N-carbetoximetil-6-metoxi-benztiazoliu (3 b).*

1,65 g (0,01 moli) 6-metoxi-benztiazol și 1,11 ml (0,01 moli) bromacetat de etil se solvă în 4 ml nitrometan. Se refluxează soluția o oră. Cristale galbene (recristalizat din metanol— eter etilic) ; p.t. 170°C.

*Analize* : $C_{12}H_{14}NSO_3Br$ (332)

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculat : | 43,37 | 4,21 | 4,21 |
| Găsit : | 42,87 | 3,99 | 4,20 |

Spectru IR (KBr) : 1 715 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ est.}$ ; 1 230 $cm^{-1}$ $\nu_{C-O-C}$ .

Spectru RMN ($CDCl_3$) ; triplet $\delta = 1{,}43$ ppm (3H) $CH_3$ din etil ; singlet $\delta = 3{,}92$ ppm (3H) $OCH_3$ ; cuartet $\delta = 4{,}42$ ppm (2H) $CH_2$ din etil ; singlet $\delta = 6{,}5$ ppm (2H) $CH_2$ legat de $N^+$ ; multiplet $\delta = 7{,}45...8{,}45$ ppm (3H) protoni aromatici.

g) *Bromura de N-carbetoximetil-2-etil-5-nitro-benztiazoliu (3 e)*

2 g (0,01 moli) 2-etil-5-nitro-benztiazol se amestecă cu 1,2 ml (0,01 moli) bromacetat de etil și se solvă în 0,6 ml nitrometan și 0,5 ml acid acetic glacial. Se refluxează soluția 1,5 ore. Pulbere de culoare brună (recristalizat din metanol—eter etilic); p.t. 90°C.

| *Analize*: | $C_{13}H_{15}N_2SO_4Br$ (375) | | |
|---|---|---|---|
| | C% | H% | N% |
| Calculat: | 41,60 | 4,00 | 7,46 |
| Găsit: | 41,37 | 3,78 | 7,40 |

Spectru IR (KBr): 1 750 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ est.}$; 1 540 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2\ asim.}$; 1 340 $cm^{-1}$ $\nu_{NO_2\ sim.}$

h) *Bromura de N-carbetoximetil-2-etil-5-acetamido-benztiazoliu (3 f)*

1,88 g (0,01 moli) 2-etil-5-amino-benztiazol și 2,22 ml (0,01 moli) bromacetat de etil se solvă în 3 ml nitrometan și 1,1 ml acid acetic glacial. Se refluxează soluția o oră. Pulbere galbenă (recristalizat din acetonă); p.t. 257°C.

| *Analize*: | $C_{15}H_{19}N_2SO_3Br$ (387) | | |
|---|---|---|---|
| | C% | H% | N% |
| Calculat: | 46,51 | 4,91 | 7,23 |
| Găsit: | 46,20 | 4,99 | 7,69 |

Spectru IR (KBr): 3 450 $cm^{-1}$ $\nu_{NH\ amidic}$; 1 740 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ est.}$; 1 670 $cm^{-1}$ $\nu_{C=O\ amidă\ I}$; 1 625 $cm^{-1}$ $\nu_{bandă\ amidă\ II}$.

## 4. Concluzii

S-au obținut o serie de bromuri de N-fenacil- și N-carbetoximetil-ale benztiazolului ca atare și substituit aplicînd „metoda sării". Bromura de N-fenacil-benztiazoliu a fost obținută pe o cale nouă.

*Primită la 15 mai 1979*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de chimie organică și macromoleculară*

BIBLIOGRAFIE

1. Kröhnke F., Ber. chem. Ges., **68**, 1117 (1935).
2. Kröhnke F., Friedrich W., Chem. Ber., **96**, 1202 (1963).
3. Kröhnke F., Friedrich W., Ber., **96**, 2005 (1963).
4. Kröhnke F., Friedrich W., Chem. Ber., **5**, 1195 (1963).
5. Ciocoiu I., Budeanu C. H., Zugrăvescu I., Bul. Inst. polit., Iași, **XXIV** (XXVIII), *3—4* s. II, 109 (1978).
6. Herdan J. M., *Sinteza și reactivitatea unor compuși amfionici din seria benzimidazolului.* Teză de doctorat, Univ. „Al. I. Cuza", Iași, 1974.

SYNTHÈSE DE QUELQUES SELS DE BENZOTHIAZOLIUM

(Résumé)

On a obtenu des bromures de N-phénacyl- et N-carbéthoxymethyl- du benzothiazole comme tel et substitué en appliquant la „méthode du sel". La bromure de N-phénacyl-benzothiazolium a été obtenue par un procédé nouveau.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 546.87

# BICYCLIC BRIDGEHEAD NITROGEN SYSTEMS

## VI. CYCLOADDITION REACTIONS OF 3,8-DIMETHOXYBENZO[c]CINNOLINE DERIVATIVES, VIA YLIDIC INTERMEDIATES

BY

EUGENIA CARP, MARIA DORNEANU
and
I. ZUGRĂVESCU
Corresponding Member of the Academy of the Socialist Republic of Romania

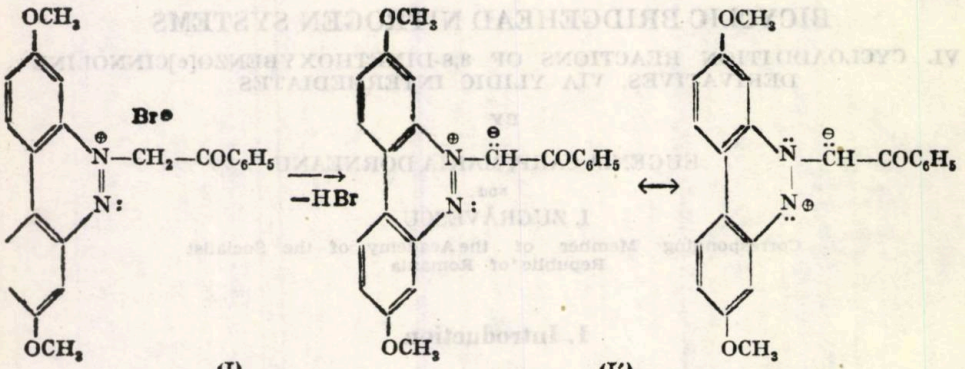
## 1. Introduction

In connection with our previous researches [1], [2] regarding the cycloaddition reaction of the azomethine ylids, derived from the cycloimmonium's salts of benzo[c]cinnoline derivatives, with a view to synthesizing the bicyclic two nitroge bridgen systems, we have now investigated the reactivity of the phenacyl-3,8-dimethoxybenzo[c]cinnolinium bromide and the corresponding ylid, as well as their cycloaddition reaction [3+2] with some dipolarophiles. It was of interest to establish if the electron-donating groups ($-OCH_3$) present on the benzocinnoline ring are an important factor in favouring the stability of the ylids. In order to achieve these we have chosen as a starting product 3,8-dimethoxybenzo[c]cinnoline.

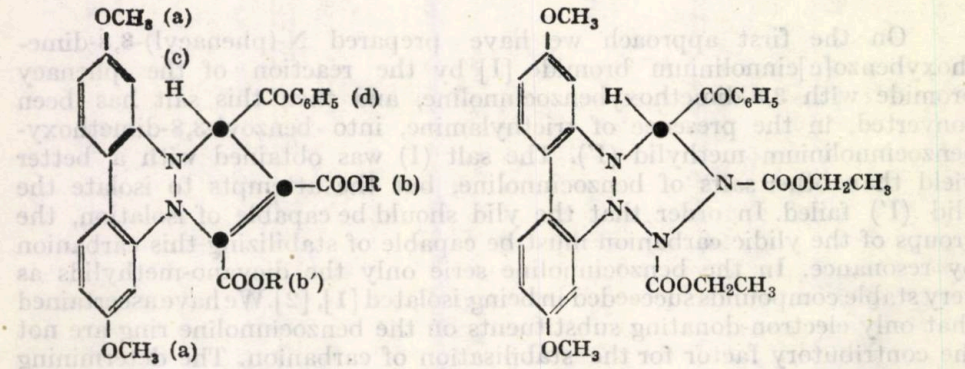
## 2. Results

On the first approach we have prepared N-(phenacyl)-3,8-dimethoxybenzo[c]cinnolinium bromide [I] by the reaction of the phenacy bromide with 3,8-dimethoxybenzocinnoline, and then this salt has been converted, in the presence of triethylamine, into benzoyl-3,8-dimethoxybenzocinnolinium methylid (I′). The salt (I) was obtained with a better yield than other salts of benzocinnoline, but the attempts to isolate the ylid (I′) failed. In order that the ylid should be capable of isolation, the groups of the ylidic carbanion must be capable of stabilizing this carbanion by resonance. In the benzocinnoline serie only the dicyano-methylids as very stable compounds succeeded in being isolated [1], [2]. We have ascertained that only electron-donating substituents on the benzocinnoline ring are not the contributory factor for the stabilisation of carbanion. The determining factor for the stabilisation and the isolation of one ylid is the delocalisation of the lone pair electrons on carbanion through the electron-withdrawing

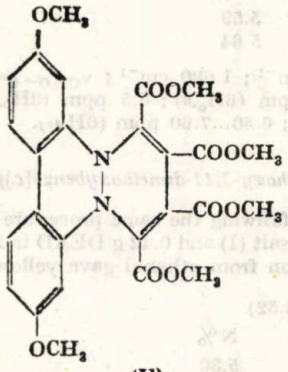
groups; it is clear that considerable stabilization must be afforded by substituents directly attached to the carbanion. The salt (I) underwent an elimination reaction, dehydrohalogenation, when treated with triethylamine and the ylid (I′) formation can be easily intercepted by the reaction with dipolarophiles, and by change of the colour in aprotic solvents. The ylid (I′) was generated *in situ*, only in anhydrous solvents, and was trapped by such dipolarophiles as: dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD), diethyl acetylenedicarboxylate (DEAD) and diethyl azodicarboxylate (DE zoD).




Thus, when equimolar amounts of the salt (I) and DMAD (or DEAD) were treated with triethylamine, in anhydrous methylene chloride, the corresponding bicyclic system was obtained: 6-benzoyl-6H-7,8-dicarbomethoxy-3,11-dimethoxybenzo[c]pyrazolo[1.2a]cinnoline ((II) and (III), respectively); another type of the system is: 3,11-dimethoxybenzo [c]tetrazolo[1.2a]cinnoline (IV) which was yielded when the reaction was carried with DE zoD. The possible 1,3-dipole structure of the ylid (I′) is responsable for the further 3+2 cycloaddition reaction. The formation of the expected adducts from the above ylid may be regarded as a result of the generally accepted concerted 3+2-dipolar cycloaddition mechanism (H u i s g e n's theory).



We have further studied the reaction of the 3,8-dimethoxybenzocinnoline with DMAD and we have established that the reaction occurs in dimethylformamide at 0°C with a good yield, to give 1:2 molar cycloadduct (V). In this case the addition of two moli of the DMAD took place at the nitrogen bridge. The mechanism, in two steps, of this unusual type of Diels-Alder reaction has been postulated in our previous works and also by other workers [3], [4]. The proof of the structure of these compounds is based upon spectroscopic studies.




(V)

## 3. Experimental

All melting points are uncorrected. IR were determined on a Specord-71 spectrophotometer ; NMR spectra were obtained on JEOL HA-60 spectrometer.

### a) *3,8-Dimethoxybenzo[c]cinnoline*

Was prepared by a similar [5] Badger's procedure, from the catalytic reduction-cyclization of the 4,4′-dimethoxy-2,2′-dinitrobiphenyl with litium aluminium hydride in anhydrous ether. 4,4′-Dimethoxy-2,2′-dinitrobiphenyl was obtained by Ullmann reaction (with activated Cu-bronze in dimethylformamide) from 2-nitro-4-methoxy-chlorobenzene, according to the method described by N. Kornblum and D. L. Kendall [6].

### b) *N-(Phenacyl)-3,8-dimethoxybenzo[c]cinnolinium bromide* (I)

The phenacyl bromide (0,99 g ; 0,005 moles) in methylene chloride (10 ml) was added to a solution of 1,2 g (0,005 moles) of the 3,8-dimethoxybenzocinnoline in 25 ml of methylene chloride and the mixture was heated under reflux for 45 min. After about two days to standing at room temperature the reaction mixture was precipitated with petroleum ether, and then the brick-red coloured solid was collected by filtration. Recrystallization from chloroform—petroleum ether gave brick-red crystals ; m.p. 124...125°C.

*Analysis* : $C_{22}H_{19}N_2O_3Br$ (439.30)

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculated : | 60.14 | 4.35 | 6.37 |
| Found : | 59.98 | 4.55 | 6.42 |

IR (KBr) : $\nu_{C=O}$ = 1 690 $cm^{-1}$ ; $\nu_{C-O-C}$ = 1 240, 1 290 $cm^{-1}$.

c) *6-Benzoyl-6H-7,8-dicarbomethoxy-3,11-dimethoxybenzo[c]pyrazolo[1.2a] cinnoline* (II)

A mixture of 1.09 g of the salt (I) in 25 ml methylene chloride and 0.36 g of DMAD was treated dropwise with 0.4 ml triethylamine, when the colour of the solution was chaged to dark-red. After standing one day at room temperature, the reaction mixture was boiled under reflux for 15 min ; the solution was cooled and washed with water, dried over anhydrum potassium carbonate. The evaporation of the solvent in vacuum gave a red solid, which was recrystallized from methanol ; red crystals m.p. 158°C.

*Analysis* : $C_{28}H_{24}N_2O_7$ (500.49)

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculated : | 67.18 | 4.83 | 5.59 |
| Found : | 67.31 | 4.98 | 5.64 |

IR (KBr) : $\nu_{C=O}$ = 1 750 $cm^{-1}$ ; 1 690 $cm^{-1}$ ; $\nu_{C-O-C}$ = 1 200 $cm^{-1}$, 1 290 $cm^{-1}$.

NMR ($CDCl_3$) : $\delta$ = 3.94 ppm ($6H_a$,*s*) ; 3.5 ppm ($3H_b$,*s*) ; 3.7 ppm ($3H_{b'}$,*s*) ; 5.9 ppm ($1H_e$,s) ; 8...8.4 ppm ($5H_{d,Ar}$, *m*) ; 6.50...7.60 ppm ($6H_{Ar}$).

d) *6-Benzoyl-6H-7,8-dicarbethoxy-3,11-dimethoxybenzo[c]pyrazolo[1.2a]cinnoline* (III)

This adduct was prepared follwing the same procedure used for the synthesis of the compound (II), from 1.09 g of the salt (I) and 0.42 g DEAD in 25 methylene chloride and 0.4 ml triethylamine. The recrystallization from ethanol gave yellow crystals, m.p. 152°C.

*Analysis* : $C_{30}H_{28}N_2O_7$ (528.52)

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculated : | 68.16 | 5.33 | 5.30 |
| Found : | 67.98 | 5.25 | 5.38 |

IR (KBr) : $\nu_{C=O}$ = 1 750 $cm^{-1}$ ; 1 680 $cm^{-1}$ ; $\nu_{C-O-C}$ = 1 240, 1 290 $cm^{-1}$.

e) *6Benzoyl-6H-7,8-N,N-dicarbethoxy-3,11-dimethoxybenzo[c]tetrazolo[1.2a] cinnoline* (IV)

The 1, 3-dipolar cycloaddition reaction with diethyl azodicarboxylate was carried out in the same way as for compound (II), from 1.09 g of the salt (I) (in 25 ml $CH_2Cl_2$) and 0.43 g of diethylazodicarboxylate. When was added 0.4 ml triethylamine the colour of the solution become dark-green. The crude product was recrystallized from absolute ethanol to give pale-yellow crystals with m.p. 136°C.

*Analysis* : $C_{28}H_{28}N_4O_7$ (532.53)

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculated : | 63.14 | 5,29 | 10.52 |
| Found : | 63.26 | 5.41 | 10.58 |

IR (KBr) : $\nu_{C=O}$ = 1 750 $cm^{-1}$ ; 1 660 $cm^{-1}$ ; $\nu_{C-O-C}$ = 1 225, 1 280 $cm^{-1}$.

NMR ($CDCl_3$) : delta = 3.94 ppm ($3H_a$, *s*) ; 5.90 ppm ($1H_a$, *s*); 1.34...1.38 ppm ($3H_b$, triplet) ; 4.42...4.54 ppm ($2H_e$, quart.) ; 6.70...8.20 ($H_{Ar}$, m).

f) *6, 7, 8, 9-Tetracarbomethoxy-3,12-dimethoxybenzo[c]pyridazino[1.2.a]cinnoline* (V)

A solution of 1.2 g of 3.8-dimethoxybenzocinnoline in 25 ml dimethylformamide was treated with 1.42 g of DMAD. The reaction mixture was allowed to stand at 0°C for 7 days, and then two days at room temperature. The solvent was removed under vacuum (10 mm Hg) leaving the crude product as black crystalline mass, which was recrystallized twice methanol to afford dark-red crystals with m.p.160°C (yield 50%).

*Analysis* : $C_{26}H_{24}N_2O_{10}$ (524.47).

| | C% | H% | N% |
|---|---|---|---|
| Calculated : | 59.54 | 4.58 | 5.15 |
| Found : | 59.32 | 4.61 | 5.02 |

IR (KBr) : $\nu_{C=O}$ = 1 740 $cm^{-1}$ ; $\nu_{C-O-C}$ = 1 240, 1 290 $cm^{-1}$.

NMR ($CDCl_3$) : delta = 3.96 ppm ($2CH_3$, *s*) ; 3.42 ; 3.45 ; 3.70 ; 3.67 ppm ($4CH_3$, *s*) ; 6.70...8 ppm ($6H_{Ar}$).

Acknowledgment. The authors want to thank Dr. V. Bărboiu, Macromolecular Institute „P. Poni" Jassy, for his skillful assistance with NMR spectra.

*Received, December 12, 1979*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Organic*
*and Macromolecular Chemistry*

## REFERENCES

1. Carp E., Dorneanu M., Zugrăvescu I., An șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, **14**, s. IC, 169 (1968) (in Chem. Abstr., 61320 s, (1969) ; Ibid., **19**, s. IC, 223, (1973), Ibid., **20**, s. IC 35 (1974).
2. Carp E., Dorneanu M., Zugrăvescu I., Rev. Roum. de Chimie ; **19**, 1507 (1974) ; Ibid., **21**, 1203 (1976).
3. Needleman S. B., Chang Kuo M. C., Chem. Rev., **62**, 416 (1962).
4. Acheson R. M., Plunkett A. O., J. Chem. Soc., 3763 (1962).
5. Badger G. M., Seidler J. H., Thompson B., J. Chem. Soc., 3211 (1951).
6. Kornblum N., Kendall D. L., J. Am. Chem. Soc., **74**, 5782 (1952).

## SISTEME BICICLICE CU PUNTE DE AZOT

### VI. Reacții de cicloadiție ale derivaților 3,8-dimetoxibenzo[c]cinolinei prin intermediari ilidici

(Rezumat)

S-a studiat reacția de cicloadiție 3 + 2 a benzoil-3,8-dimetoxibenzo[c]cinoliniummetylidei cu diverși dipolarofili, obținîndu-se noi sisteme azabiciclice. S-au stabilit condițiile pentru sinteza cicloaductului 4 + 2 prin reacția 3,8-dimetoxibenzocinolinei cu esterul metilic al acidului acetilendicarboxilic.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 66.095.2 : 661.8,..712

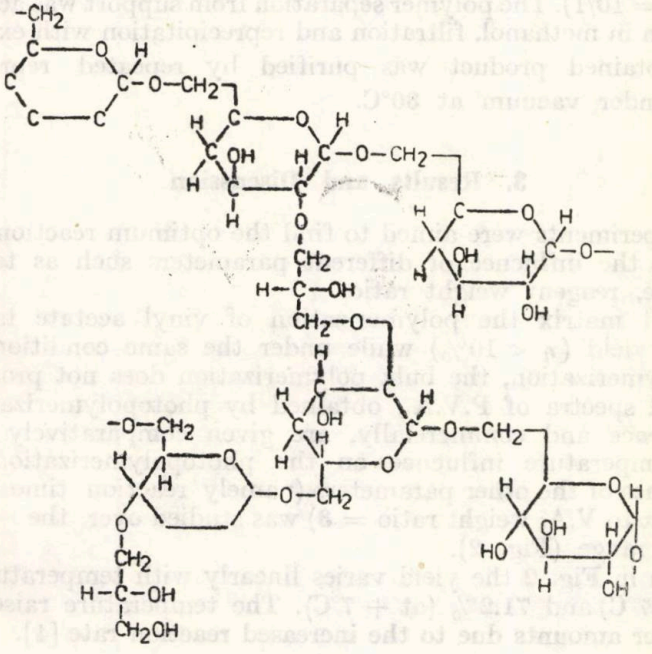
# MATRIX POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE

BY

CRISTOFOR SIMIONESCU
Member of the Academy of
the Socialist Republic of
Romania
and
MARIANA BEZDADEA

## 1. Introduction

During the last years the requirements for diversifying the synthetic macromolecular compounds as well as the studies concerning the enzymatic and catalytic reactions determined an orientation of the investigator towards the matrix polymerization. In this view, the ability of cyclodextrin to form inclusion products with various aliphatic or aromatic compound of appropriate sizes suggested the use of compounds of Sephadex type for obtaining new polymers [1].



Cyclodextrins are cyclic oligomers of *D*-glucose with more than six units linked by α-1,4-glucosidic bonds, which have cavities of different diameters (6...10 Å) depending on the number of *D*-glucose units. These cavities have hydrophobic character and, accordingly, can admit inside them compounds with hydrophobic groups, allowing thus the formation of inclusion compounds.

The Sephadex was obtained from partially hydrolised dextrin (2,3) by cross-linking some fractions with epichlorhidrine in the presence of natrium hydroxide and formation of gliceric bridges across the dextrin chains.

In the present paper the matrix polymerization of vinyl acetate („guest") in the presence of Sephadex gel G-50 („host") at low temperatures is investigated. The Sephadex G-50 has a regular granular structure and the existence of cavities characteristic of dextrin argues for its use in matrix polymerization.

## 2. Experimental

Sephadex G-50 (Uppsala, Swede) was used as matrix. The vinyl acetate (Schuchardt, München) was freshly distilled before use. The photopolymerization of V.A. was accomplished in inert medium and initiated by UV radiations emited by a lamp with Hg vapors (500 W) situated at a distance of 0.25 m from sample.

The photopolymerizations were carried out in quartz ampoules of 0.03 m diameter provided with cooling coil.

The monomer was added to the Sephadex gel (water to Sephadex weight ratio = 10/1). The polymer separation from support was accomplished by dissolution in methanol, filtration and reprecipitation with excess water.

The obtained product was purified by repeated reprecipitations and dried under vacuum at 30°C.

## 3. Results and Discussion

The experiments were aimed to find the optimum reaction conditions by following the influence of different parameters such as temperature, reaction time, reagent weight ratio.

Without matrix the polymerization of vinyl acetate takes place only in low yield ($\eta < 10\%$) while under the same conditions as those for photopolymerization, the bulk polymerization does not proceed at all.

The IR spectra of P.V.A., obtained by photopolymerization in the matrix presence and commercially, are given comparatively in Fig. 1.

The temperature influence on the photopolymerization yield, at constant values of the other parameters (namely reaction time — 5 hours, and Sephadex to V.A. weight ratio = 3) was studied over the −27°...+7°C temperature range (Fig. 2).

As seen in Fig. 2 the yield varies linearly with temperature between 2.7% (at −27°C) and 71.2% (at + 7°C). The temperature raise results in larger polymer amounts due to the increased reaction rate [4].

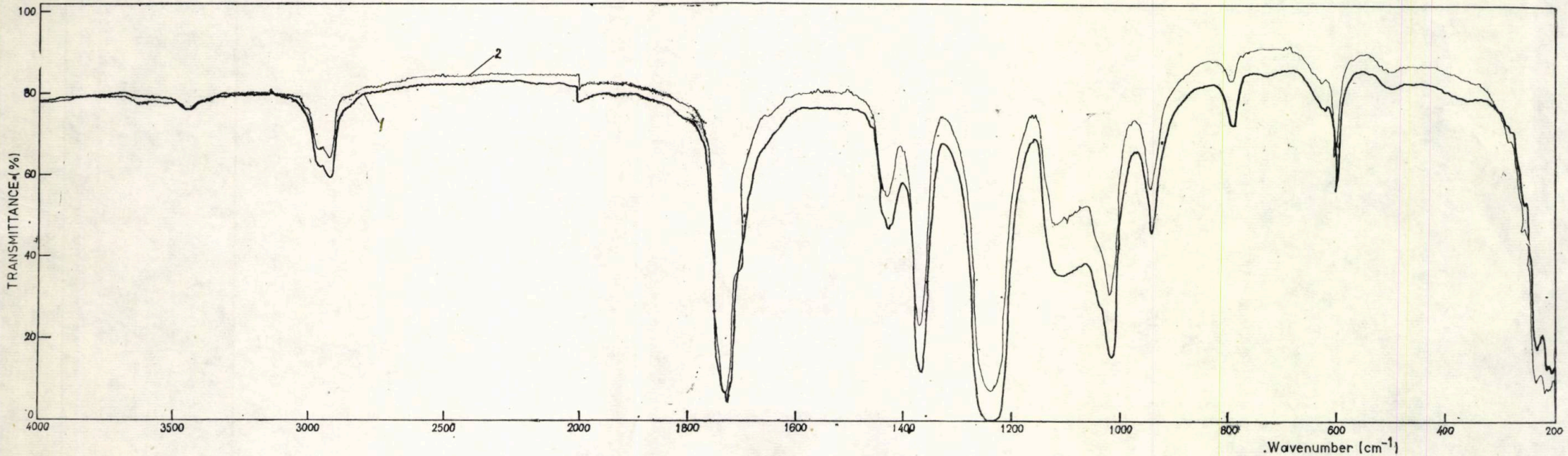
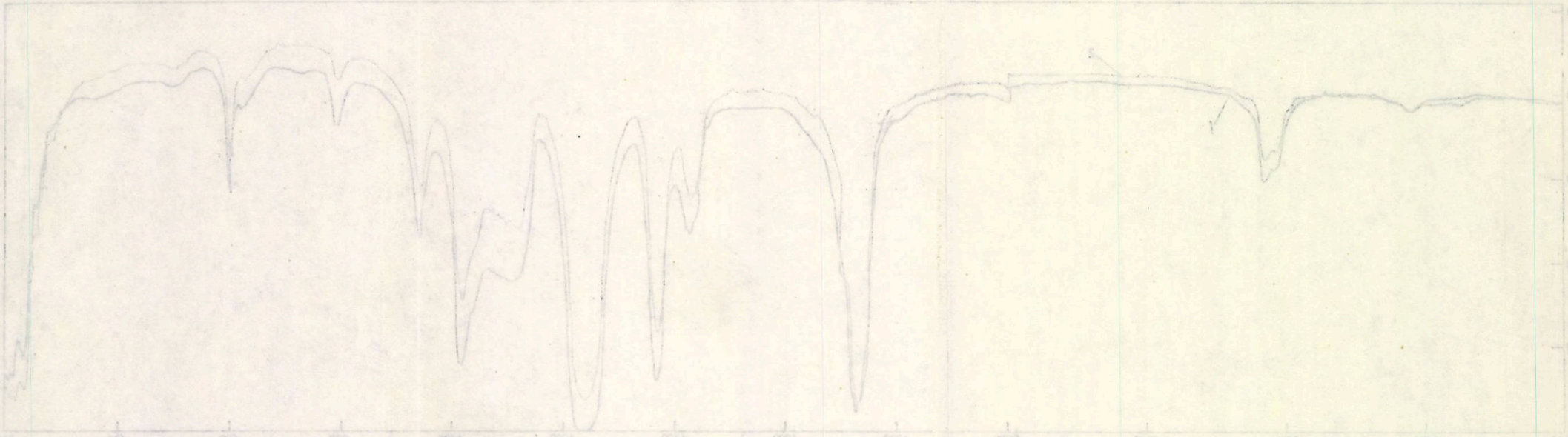



Fig. 1. — IR spectra of P.V.A. obtained by matrix polymerization (*1*) and commercially (Coltd Sudbury Middlesex, England) (*2*), respectively.



The reaction time was varied within the 3.3...6.7 h interval. The influence of this parameter on the yield at constant temperature (—10°C) and Seph/V.A. ratio = 3 is represented in Fig. 3. Under the above conditions the optimum polymerization duration is of 5 hours. The yield lowering from 37.8% to 16.3% with increasing reaction time might be accounted for by the occurence of certain degradation reactions of the polymer under the prolonged action of U.V. radiations.

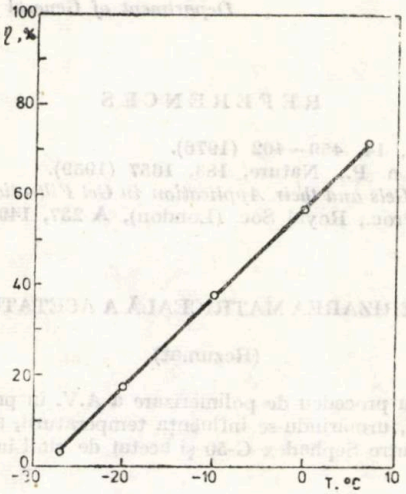



Fig. 2. — Temperature influence on the photopolymerization yield.

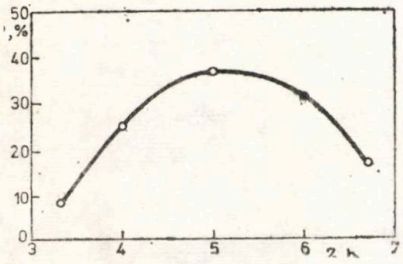



Fig. 3. — Influence of the reaction time on the yield of photopolymerization.

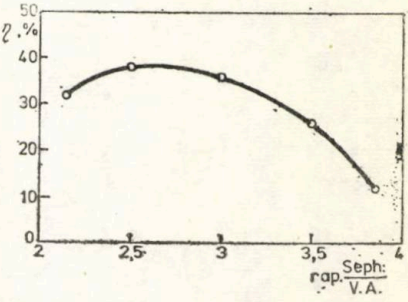



Fig. 4. — Influence of Sephadex to V.A. weight ratio on the reaction yield.

The influence of the reagent weight ratio on the reaction yield is depicted in Fig. 4. The results were obtained by varying the Sephadex to V.A. weight ratio at constant values of the other parameters (—10°C temperature, 5 h polymerization duration). The yield lowering for ratios larger than 2.5 might be due to a certain *screening* of the reaction (that is a hindering of UV radiation penetration till the monomer located within the Sephadex cavities caused by the exces support).

The obtained results confirm the catalytic role of Sephadex in the photopolymerization of vinyl acetate.

Further investigations will be necessary for elucidating the catalytic mechanism and the matrix effect of Sephadex as well as for the complete characterization of the P.V.A. obtained by this method.

*Received, February 9, 1979*

*Polytechnic Institute, Jassy,*
*Department of Organic and Macromolecular Chemistry*
*and*
*Department of General Chemistry and Technology*

## REFERENCES

1. *** J. of Polymer Sci., **14**, 459—462 (1976).
2. Porath Y., Flodin P., Nature, **183**, 1657 (1959).
3. Flodin P., *Dextran, Gels and their Application in Gel Filtration.* Uppsala, Sweden, 1962.
4. Melville H. W., Proc., Royal Soc. (London), A **237**, 149 (1959).

## POLIMERIZAREA MATRICEALĂ A ACETATULUI DE VINIL

(Rezumat)

Este elaborat un nou procedeu de polimerizare a A.V. în prezenţa de Sephadex G-50, sub acţiunea radiaţiilor UV, urmărindu-se influenţa temperaturii, a timpului de reacţie cît şi a raportului gravimetric dintre Sephadex G-50 şi acetat de vinil în amestecul iniţial.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia III
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 542.952,6

# CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF 9-(4-PENTENYL)-CARBAZOLE

BY

I. A. HAOUAM, EUGENIA COMANIŢĂ

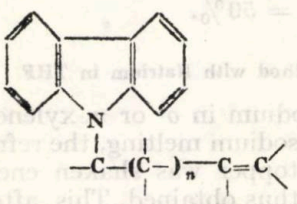
and

CRISTOFOR I. SIMIONESCU

Member of the Academy of the Socialist Republic of Romania

## 1. Introduction

Unsuccessful attempts were made to polymerize vinylcarbazole stereospecifically, by means of the Ziegler-Natta catalyst systems [1], suggested the possibility to extend the alkenyl residue by inserting a variable number of carbon atoms. In this connection a whole series of 9-alkenylcarbazole monomers has been obtained corresponding to the general formula [2], [3]:




Of the investigated compounds, 9-(4-pentenyl)-carbazole (9-PCz) is of a particular interest, due to the convenient chain length, which determines at last the synthetic way and the behaviour in polymerization reaction.

In the present paper, the synthesis of 9-PCz was taken up again, in an improved variant, the physico-chemical characterization of the monomer being mainly followed in order of its future use in polymerization reactions.

## 2. Experimental

The condensation of Na-Cz and 5-bromo-1-pentene was chosen as a synthetic manner to obtain 9-PCz. The reaction was carried out by treating the Na-Cz in anhydrous THF medium, with 5-bromo-1-pentene by heating and mixing it, under an inert gas atmosphere. The achievement of anhydrous conditions was essential to get satisfactory yields.

The Na-Cz was prepared before condensation. The difficulties brought about the use of natrium hydride or natrium amide in liquid ammonia were overcome by working with metallic natrium in THF. By pouring a solution of carbazole in THF into a suspension of finely divided sodium, in the same solvent, the gradual disappearance of sodium and the formation of Na-Cz could be noticed.

The second intermediate, 5-Br-1-pentene, was synthesized starting from tetrahydrofurfurilic alcohol, through the tetrahydrofurfuryl chloride. The latter, in the presence of water and natrium amide, suffered a hydrolytic splitting, accompanied by the elimination of hydrogen chloride molecule, leading to 4-penten-1-ol [4]. Finally, the conversion of 4-penten-1-ol into 5-Br-1-pentene was carried out by means of $PBr_3$ [5].

Some experimental details on the obtaining of Na—Cz and the subsequent reaction with 5-Br-1-pentene are given in what follows.

#### 2.1. Method with Natrium Amide

In a three-neck flask of 250 cc, 31.93 g of $NaNH_2$ were introduced. After cooling at −75°C, gaseous ammonia was being bubbled till the natrium amide dissolution. A solution of carbazole (8.3 g) in THF (120 ml) was then added under stirring. After half an hour, the cooling bath was removed and the flask content brought to reflux at 70°...80°C for 24 hours.

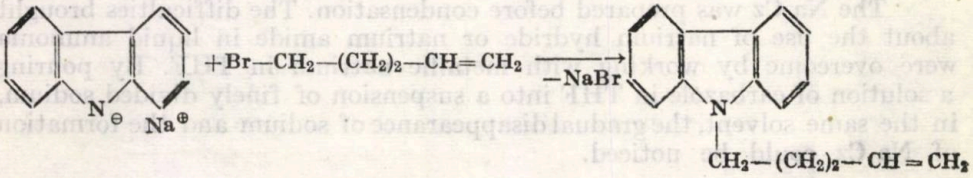
The reaction mixture was then poured into 50 ml water and extracted four times in 200 ml ethylic ether. The ethereal solution was dried on $MgSO_4$ and the ether removed by distillation. The residue was treated with *n*-hexane in order to separate the unreacted carbazole. The filtrate was again distillated, resulting a viscous mass from which the PCz was separated by recrystallizing from methanol. M.p. 47°C; $\eta = 50\%$.

#### 2.2. Method with Natrium in THF

A suspension of 1.14 g sodium in *o*- or *m*-xylene was brought to boil on sand or electric bath. After sodium melting, the refrigerator was removed and the flask closed by a stopper was shaken energetically for 30 sec. A finely devided natrium was thus obtained. This, after xylene decantation, was washed twice with dried ethylic ether and suspended in 120 ml THF. 8.3 g carbazole, as THF solution, was poured under good stirring, avoiding a too strong hydrogen evolution. The stirring was continued till the hydrogen evolution ceased, but this could have been fastened by slight heating to 30°...35°C. In this stage, the dropping of Br-pentene solution in THF began. After all the solution was dropped, the reaction mixture was refluxed for 20...24 hours at 70°...80°C. The PCz was then separated as previously described; $\eta = 55\%$.

### 3. Results and Discussions

According to the above described method, 9-(4-pentenyl)-carbazole was obtained (M.p. 46°...47°C). The synthesis occurs by following scheme:



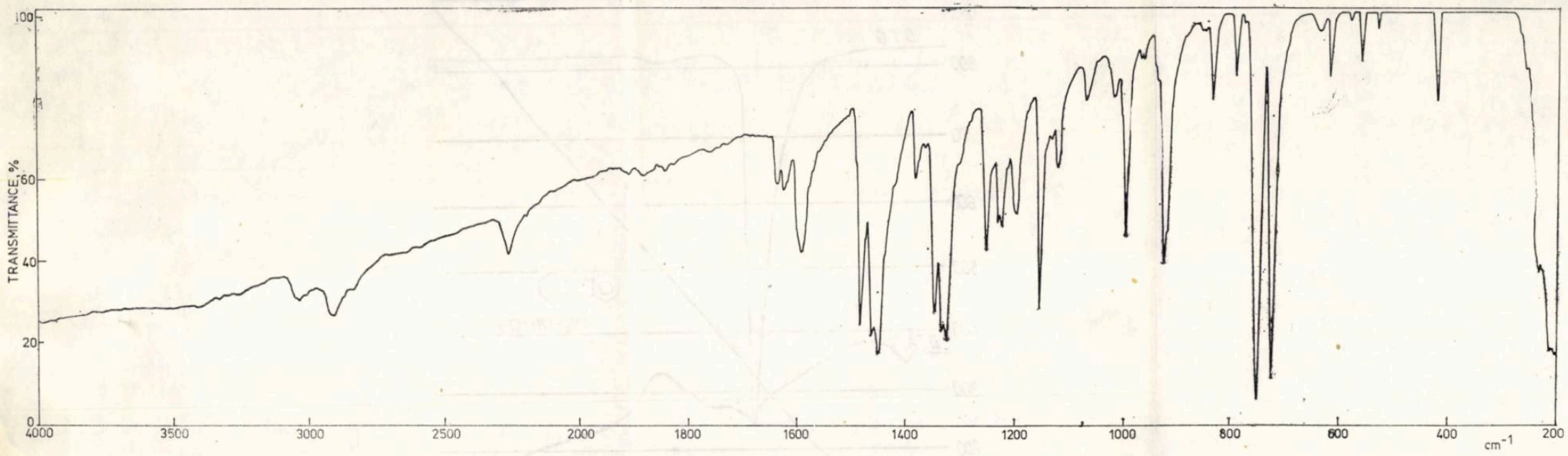



Fig. 1. — IR spectrum of 9-PCz.

Fig. 2. — NMR spectrum of 9-PCz.

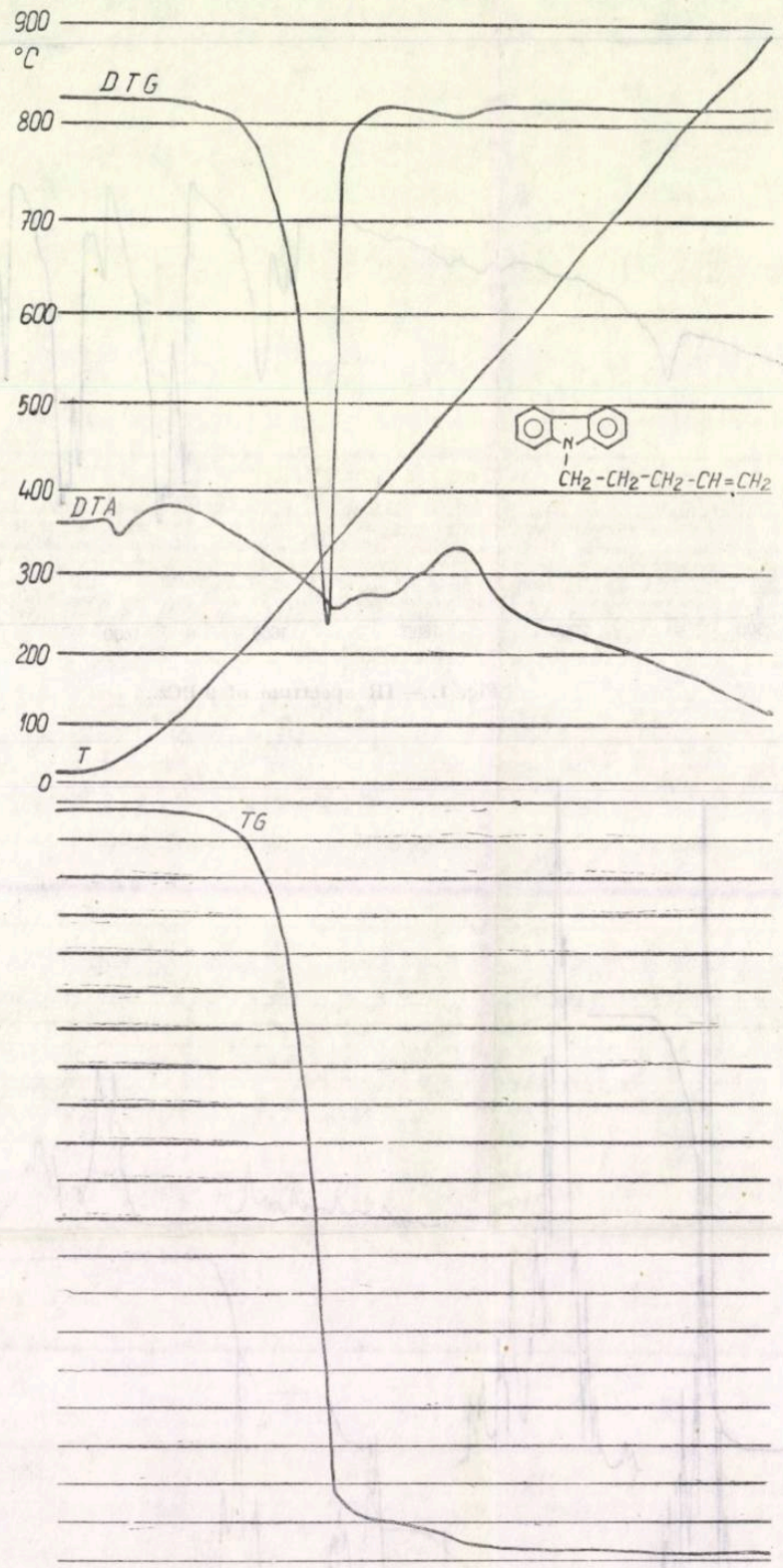



Fig. 3. — Thermogram of the decomposition of 9-PCz.

The elemental analysis data correspond to the $C_{17}H_{17}N$ molecule.

In order to confirm the monomer chemical structure, the IR and NMR spectral measurements were carried out and their results correlated. These spectra are given in Figs. 1 and 2.

In the IR spectrum, recorded on a Perkin-Elmer 577 apparatus, the end vinyl group is evidenced by the $\nu_{C-H}$, $\nu_{C=C}$ valence vibrations (3040, 3060, 1645 $cm^{-1}$) and deformation vibrations (1 420, 923 $cm^{-1}$) the latter being the most characteristic. Other significant absorptions refer to the $CH_2$-group (2 853, 2 926, 1 462 $cm^{-1}$).

The NMR spectrum was recorded on an JEOL-60 MHz, taking the TMS as standard.

The NMR signals present six types of protons which in the decreasing order of the magnetic field are located at the following $\delta$ values : $H_{1,8}$ (8,1...7,8 ppm), $H_{2,3,4,5,6,7}$ (7.4...6.9 ppm), $-CH=$ (6.0...5.3 ppm), $=CH_2$ (5.2...4.8 ppm), $N-CH_2$ (4.2...4.0 ppm), $CH_2$(2.2...1.7 ppm).

The spectral study was completed by recording the UV spectrum on a Unicam-SP-800 apparatus, in $CHCl_3$ solution. The obtained spectrum was compared to that of vinylcarbazole and an equal number of absorption maxima were found (s. Table 1).

**Table 1**

*UV Absorptions of VCz and PCz*

| Compound | $\lambda_{max}$, [mμ] | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Vinyl carbazole | 242 | 291 | 257 | 326 | 344 |
| Pentanylcarbazole | 242 | 291 | 257 | 316 | 331 |

The bands at 242 and 291 mμ were also present in the vinylcarbazole spectrum. The absorptions at 316 and 331 mμ, characteristic of PCz occured bathocromically shifted in the vinylcarbazole spectrum, due to the extended conjugation.

An important feature of 9-PCz for its use as monomer was the behaviour under heating. For this purpose, the thermogravimetrical curves were recorded on a Paulik I. – Erdely L., MOM Budapest derivatograph, within the 20°...900°C temperature range. The obtained results are represented on the graph in Fig. 3.

The product is thermostable up to 115°C. With increasing temperature the weight losses are evidenced up to 560°C. Two stages are distinct on the curve within this range. In the first stage the thermodestruction process continues up to 385°C and exhibits an endothermal character (curve DTA). During 30 min the weight losses reach 90%. The inflexion point at 47°C indicates the monomer melting. The second stage, between 385° and 560°C, consists of several thermodestructive processes, strongly exothermal, as it is evidenced by the DTA curve. Since the decomposition rate is slower, the weight losses during 20 min reach only 10%. In the final stage the monomer is completely burnt.

By applying the Freeman-Carrol method, the first process was found to proceed according to a zero order kinetics ($n=0$) with an activation energy of 16.67 kcal/mol (69.84 kj/mol).

The above mentioned data bring a contribution to the study of the properties of 9-PCz, a monomer which will be further studied in polymerization reactions.

*Received, February 2, 1979*

*Polytechnic Institute, Jassy, Department of Organic and Macromolecular Chemistry*

## REFERENCES

1. Heller J., Tieszen D. D., Parkinson D. B., J. Polym. Sci., A1, 125 (1963).
2. *** U. S. Patent 1 075 626, appl. Aug., 26, 1964.
3. Heller J., Lymann D., Hewett A., Makromol. Chem., 73, 48 (1964).
4. *** *Organic Syntheses.* Collect., vol. 3, 1960, 698.
5. La Forge F. B., Green N., Gersdorff W. A., Amer. Chem. Soc., 70, 3709 (1948); Houben-Weyl, 5/4, 391 (1960).

## CONTRIBUŢII LA STUDIUL 9-(4-PENTENIL)-CARBAZOLULUI

### (Rezumat)

Sinteza 9-(4-pentenil)-carbazolului a fost reluată într-o variantă îmbunătăţită, care constă în condensarea Na-carbazolului cu 5-Br-1-pentena, în mediu de THF. Sinteza a fost completată prin măsurători spectrale IR, RMN şi UV în scopul caracterizării substanţei sintetizate. Final, s-a studiat comportarea monomerului la încălzire prin analiză termogravimetrică.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C, Z. 66.095.2

# STUDII ASUPRA COMPATIBILITĂŢII POLICLORURII DE VINIL CU ALŢI POLIMERI

## VII$_1$. AMESTECURI DE POLICLORURĂ DE VINIL CU POLIFORMALI VINILICI

DE

M. RUSU

## 1. Introducere

Modificarea caracteristicilor compuşilor macromoleculari constituie o metodă de lărgire a domeniilor de utilizare a acestora. Pe lîngă procedeele clasice de modificare, cum ar fi copolimerizarea şi grefarea, în ultimii ani se recurge din ce în ce mai mult la amestecarea polimerilor. Această metodă permite ca, pe baza unor compuşi macromoleculari sintetizaţi la scară industrială, să se obţină compounduri cu proprietăţi noi şi, uneori, valoroase.

Ţinînd seama de importanţa lor, amestecurile de polimeri constituie unul dintre domeniile care preocupă numeroase colective de cercetători. Dintre amestecurile studiate o importanţă deosebită s-a acordat celor care au la bază policlorura de vinil (PVC), polimer cu multiple utilizări dar şi cu unele limitări, datorate stabilităţii termice relativ scăzute şi fragilităţii ridicate. O parte dintre aceste inconveniente au putut fi înlăturate prin amestecarea PVC cu diferiţi alţi polimeri [1]...[4].

Printre alte amestecuri ce au la bază PVC, un loc aparte îl ocupă cele cu poliacetali vinilici, ca urmare a posibilităţilor lor de utilizare în industria electrotehnică.

În cele ce urmează se stabileşte compatibilitatea PVC cu unii poliformali vinilici, folosind în acest scop măsurătorile mecano-dinamice şi curbele termo-mecanice.

## 2. Partea experimentală

Policlorura de vinil utilizată a fost de tip suspensie (dry blend), fabricată la Combinatul petrochimic din Borzeşti ($K = 68$, vîscozitatea intrinsecă în tetrahidrofuran la 20°C = 0,51), iar poliformalii vinilici s-au sintetizat în laborator. In acest scop s-a plecat de la un polialcool vinilic fabricat la Întreprinderea chimică, Rîşnov ($K = 60$, vîscozitatea intrinsecă în apă la 20°C = 0,37, grad de saponificare = 90,5%), acetalizarea realizîndu-se în acid acetic glacial, folosind aldehidă formică, soluţie 30%. Structura şi compoziţia chimică a poliformalilor vinilici (PFV) sintetizaţi s-a stabilit cu ajutorul spectrelor IR şi de rezonanţă magnetică nucleară (fig. 1 şi 2 şi tabelul 1), folosind pentru înregistrarea acestora un spectrofotometru de tip Specord 71 IR (Zeiss, Jena) şi un aparat de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) de tip Jeol C-60 HL (Japan Electron Optics Laboratory). Spectrele IR s-au înregistrat în pastilă de bromură de potasiu, iar cele RMNd rin dizolvare în dimetilsulfoxid deuterat.

Amestecarea polimerilor s-a realizat prin vălțuire pe un valț de laborator (175°C, 10 min), folosind o rețetă standard pentru plăci transparente de PVC (100 părți amestec de polimeri, 5 părți stabilizator pe bază de staniu și 1 parte stearină). Amestecurile obținute au fost transformate în plăci de 1 și 5 mm grosime (presarea s-a realizat la 170°C, 100 kgf/cm², 3 min), din care s-au decupat epruvetele necesare determinării caracteristicilor mecano-dinamice și trasării curbelor termo-mecanice.

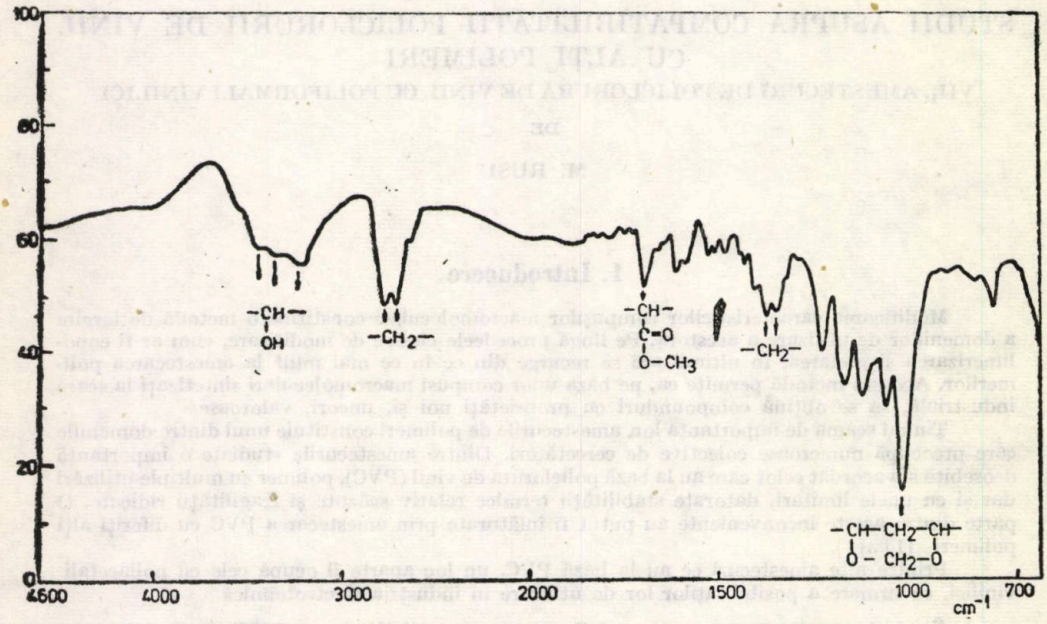



Fig. 1. — Spectrul IR al poliformalilor vinilici (PFV-300).

**Tabelul 1**

*Condițiile de acetalizare și compoziția poliformalilor vinilici sintetizați*

| Proba | Cantitatea de $CH_2O$, soluție 30%, utilizată la 100 g polialcool vinilic ml | Temperatura de acetalizare °C | Durata de acetalizare ore | Compoziția | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | grupe OH | grupe acetat | grupe cetal |
| PFV-50 | 50 | 60 | 10 | 39,5 | 9,5 | 51,0 |
| PFV-100 | 100 | 60 | 10 | 24,4 | 9,5 | 66,1 |
| PFV-150 | 150 | 60 | 10 | 15,0 | 9,5 | 75,5 |
| PFV-250 | 250 | 60 | 10 | 14,5 | 9,5 | 76,0 |
| PFV-300 | 300 | 60 | 10 | 13,2 | 9,5 | 77,3 |

Caracteristicile mecano-dinamice s-au determinat cu ajutorul unui aparat de tip Dynamic Mechanical Analyzer 980 (Du Pont, SUA), în intervalul de temperatură de la —100°C la +140°C, la o frecvență de 5 c/s.

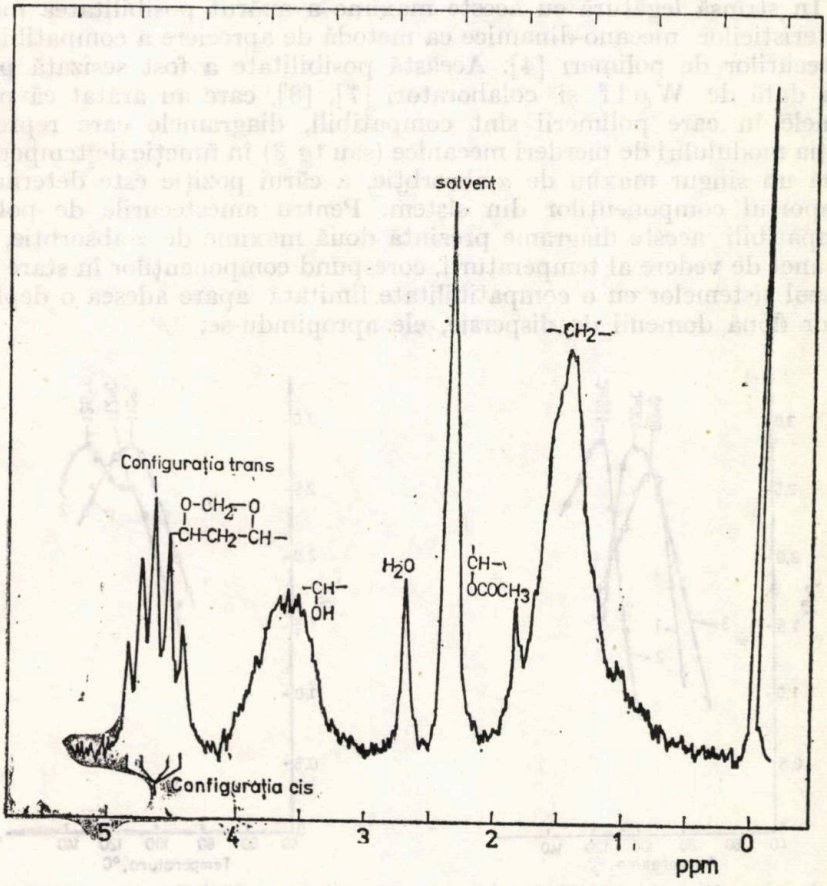



Fig. 2. — Spectrul RMN al poliformalilor vinilici (PFV-300), înregistrat la 60 MHz.

Pentru trasarea curbelor termo-mecanice s-a folosit o balanță de tip Karghin construită în laborator, măsurătorile efectuîndu-se în intervalul de temperatură cuprins între 20°și 140°C.

## 3, Rezultate și discuții

### 3.1. Proprietăți mecano-dinamice

Studiile efectuate asupra caracteristicilor mecano-dinamice ale polimerilor au evidențiat faptul că diagramele ce reprezintă variația modulului de pierderi mecanice (sau a tangentei unghiului de pierderi mecanice – tg $\delta$) în funcție de temperatură prezintă mai multe maxime de absorbție. Dintre

aceste maxime, unul (numit maximul α) corespunde temperaturii de vitrifiere a polimerilor și se consideră a fi determinat de mișcarea unor segmente din lanțul macromolecular formate din 10...30 atomi de carbon din catena principală [5], [6].

În strînsă legătură cu aceste maxime a apărut posibilitatea folosirii caracteristicilor mecano-dinamice ca metodă de apreciere a compatibilității amestecurilor de polimeri [4]. Această posibilitate a fost sesizată pentru prima dată de W o l f și colaboratori [7], [8], care au arătat că pentru sistemele în care polimerii sînt compatibili, diagramele care reprezintă variația modulului de pierderi mecanice (sau tg δ) în funcție de temperatură posedă un singur maxim de α-absorbție, a cărui poziție este determinată de raportul componenților din sistem. Pentru amestecurile de polimeri incompatibili aceste diagrame prezintă două maxime de α-absorbție, care, din punct de vedere al temperaturii, corespund componenților în stare pură. În cazul sistemelor cu o compatibilitate limitată apare adesea o deplasare a celor două domenii de dispersie, ele apropiindu-se.

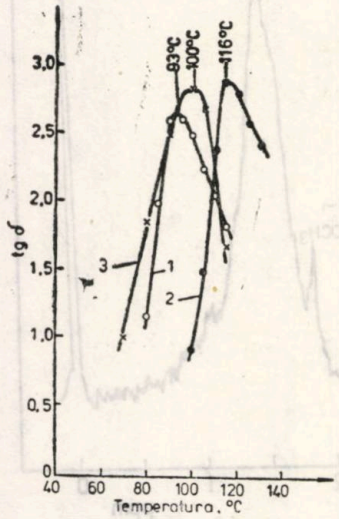



Fig. 3. — Variația tangentei unghiului de pierderi mecanice în funcție de temperatură, pentru PVC (*1*), PFV-300 (*2*) și amestecul lor în părți egale (*3*).

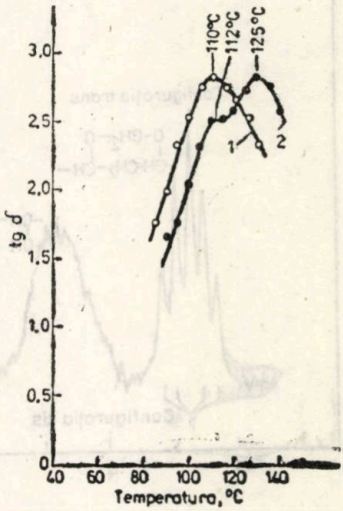



Fig. 4. — Variația tangentei unghiului de pierderi mecanice în funcție de temperatură, pentru amestecurile din părți egale de PVC cu PFV-100 (*1*) și PFV-50 (*2*).

Constatările de mai sus au fost folosite pentru aprecierea compatibilității policlorurii de vinil cu poliformalii vinilici sintetizați de noi în laborator.

Întrucît indicații privind compatibilitatea polimerilor din sistem se obțin numai din analiza poziției maximelor de α-absorbție s-a considerat util ca dintre caracteristicile mecano-dinamice determinate să se prezinte grafic numai porțiunile ce interesează din diagramele tg δ—temperatură (fig. 3 și 4).

Analizînd diagramele reprezentate în fig. 3 se constată că, în domeniul de temperatură studiat, toate posedă un singur maxim de α-absorbție.

Temperaturile corespunzătoare acestor maxime sînt de 93°C pentru PVC, 100°C în cazul amestecului format din părți egale de PVC și PFV-300 și de 116°C pentru poliformalul vinilic (PFV-300).

Valoarea de 93°C, corespunzătoare PVC, este în bună concordanță cu datele obținute de Schmeider și Wolf [9], care au găsit pentru acest polimer o valoare de 90°C la 0,7 c/s și cu cele ale lui Petersen și Råmby [10], a căror valoare determinată la 5 c/s este de 88°C. Temperatura de 116°C, corespunzătoare poliformalului vinilic (PFV-300), nu are termen de comparație deoarece în literatură nu există date pentru un produs cu o asemenea structură.

Faptul că diagrama corespunzătoare amestecului format din părți egale PVC și PFV-300 prezintă de asemenea un singur maxim de α-absorbție, a cărui poziție (100°C) este intermediară între cele ale componenților puri, constituie o dovadă a compatibilității polimerilor din sistem.

Aceasta înseamnă că într-un astfel de sistem segmentele de lanț ale celor doi componenți nu se pot mișca liber, ele fiind interamestecate la un grad de finețe a cărui scară este de 10...30Å. În aceste condiții mișcarea segmentelor celor doi componenți se efectuează în comun, fapt ce explică apariția unui singur maxim de α-absorbție pe diagrama ce reprezintă variația tangentei unghiului de pierderi mecanice în funcție de temperatură.

Amestecul format din părți egale de PVC și PFV-100 s-a dovedit a fi de asemenea compatibil, diagrama sa tg δ—temperatură (fig. 4) prezentînd un singur maxim de α-absorbție.

Pentru amestecul constituit din 50% PVC și 50% PFV-50, diagrama ce reprezintă variația tangentei unghiului de pierderi mecanice în funcție de temperatură (fig. 4) prezintă două maxime de α-absorbție care, în parte, se suprapun. Primul dintre acestea apare la 112°C și corespunde probabil PVC, iar cel de al doilea, la 125°C și aparține produsului PFV-50.

Analizînd temperatura la care apare maximul ce se presupune a fi corespunzător PVC, se constată că aceasta este mult deplasată spre valori mai mari. Rezultă de aici că în sistemul studiat există totuși o interacțiune între cei doi componenți, fapt ce ar putea constitui o dovadă a unei compatibilități limitate a lor.

### 3.2. Curbele termo-mecanice

Curbele termomecanice redau variația deformației (ε) în funcție de temperatură sub acțiunea unei tensiuni constante ce se exercită într-un anumit interval de timp. Întrucît punctele de inflexiune de pe curbele termo-mecanice corespund temperaturilor de tranziție de la o stare fizică la alta [11], acestea au fost folosite și pentru aprecierea compatibilității amestecurilor de polimeri [12]...[14].

Curbele termo-mecanice trasate pentru PVC, PFV și amestecurile lor sînt reprezentate în fig. 5 și 6. Din analiza lor se constată că curba caracteristică amestecului format din părți egale PVC și PFV-300 (fig. 5) prezintă un singur punct de inflexiune, căruia îi corespunde o temperatură de aproximativ 98°C. Această temperatură este cuprinsă între cea corespunzătoare punctului de inflexiune de pe curba caracteristică PVC (93°C) și cea caracteristică PFV-300 (111°C). Prezența unui singur punct de inflexiune pe

curba termo-mecanică corespunzătoare compoundului format din 50% PVC și 50% PFV-300 indică faptul că acest amestec are o singură temperatură de vitrifiere, ceea ce constituie o dovadă a compatibilității componenților din sistem.

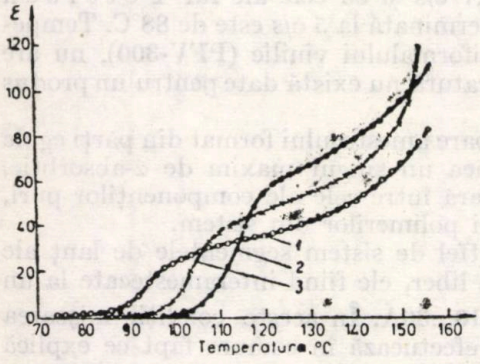



Fig. 5. — Curbele termo-mecanice ale PVC (*1*), PFV-300 (*2*) și amestecului lor în părți egale (*3*).

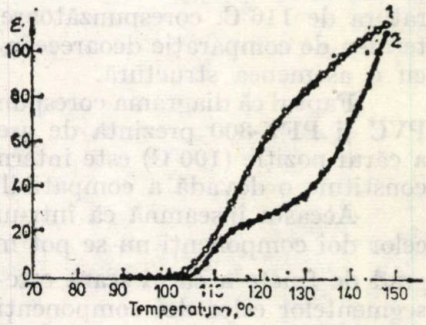



Fig. 6. — Curbele termo-mecanice ale amestecurilor formate din părți egale de PVC cu PFV-100 (*1*) și PFV-50 (*2*).

Pe curba termo-mecanică corespunzătoare amestecului format din părți egale de PVC și PFV-100 se observă, de asemenea, un singur punct de inflexiune, acestuia corespunzîndu-i o temperatură de 105°C (fig. 5); rezultă de aici că și componentele acestui sistem se caracterizează printr-o bună compatibilitate.

Curba termo-mecanică corespunzătoare amestecului format din PVC și PFV-50 (în părți egale) prezintă două puncte de inflexiune, unul la 110°C și celălalt la aproximativ 120°C. Prezența acestor două puncte de inflexiune constituie o dovadă a faptului că amestecul respectiv are două temperaturi de vitrifiere. Temperatura ce corespunde primului punct de inflexiune, care în mod normal trebuie atribuită PVC, este mult deplasată spre dreapta (110°C față de 93°C), fapt ce ar putea constitui o dovadă a existenței unei oarecare interacțiuni între componenții din sistem, respectiv o compatibilitate limitată a acestora.

## 4. Concluzii

Studiile efectuate pe baza analizei caracteristicilor mecano-dinamice și curbelor termo-mecanice au permis să se stabilească faptul că compatibilitatea amestecurilor formate din părți egale de PVC și PFV depinde de gradul de acetalizare al acestora din urmă.

Compoundurile conținînd poliformali vinilici avînd grade de acetalizare mai mari de 65% se caracterizează printr-o bună compatibilitate a componenților din sistem. Amestecurile formate din PVC și poliformali vinilici cu mai puțin de 65% grupe formal sînt incompatibile sau se caracterizează printr-o compatibilitate limitată.

Rezultatele obţinute cu ajutorul celor două metode de studiu sînt în foarte bună concordanţă.

*Primită la 25 septembrie 1978*

*Institutul politehnic, Iaşi,*
*Catedra de chimie organică şi macromoleculară*

## BIBLIOGRAFIE

1. Rusu M., *Contribuţii la studiul anor amestecuri pe bază de policlorură de vinil.* Teză de doctorat, Inst. polit., Iaşi, 1973.
2. Råmby B. G., J. Polym. Sci., Symposium nr. *51*, 89 (1975).
3. Zelinger J., Heidingsfeld V., Altman V., Plasty a Kaučuc, **13**, 129 (1976).
4. Rusu M., Feldman D., Materiale Plastice, **9**, 521 (1972).
5. Bartenev G. M., Zelenev I. V., Plaste u. Kautschuk, **23**, 166 (1976).
6. Zelenev I. V., Plaste u. Kautschuk, **20**, 253 (1973).
7. Breuers W., Hild W., Wolf H., Burmeister W., Hayer H., Plaste u. Kautschuk, **1**, 170 (1954).
8. Wolf H., Plaste u. Kautschuk, **4**, 244 (1957).
9. Schmeider K., Wolf H., Kolloid-Z., *127*, 65 (1952).
10. Petersen J., Råmby B. G., Makromol Chem., **133**, 251 (1970).
11. Williams D. J., *Polymer Science and Technology*. Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1971, 196.
12. Калинина Л. Е., Алексеенко В. И., Воюцкий С. С., Колл. Ж., **19**, 51 (1957).
13. Резникова Р. А., Зайончиковский А. Д., Воюцкий С. С., ЖТФ, **25**, 1'045 (1955).
14. Минкин Е. В., Барамбойм Н. К., Анкудямов А. Г., Пласт. массы, **4**, 8 (1967).

## STUDIES ON POLYVINYL CHLORIDE COMPATIBILITY WITH OTHER POLYMERS

### VII$_1$. Polyvinil Chloride Blends with Polyvinilformals

(Summary)

Using mechano-dynamical characteristics and thermo-mechanical curves it was established that polyvinyl chloride have a good compatibility with vinylic polyformals having an acetilation degree between 65...78 per cent and it is incompatible with products of formal group content lower than 65 per cent.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. K. 678.76

# MECHANO-CHEMISCHE REAKTIONEN VON POLYVINYLCHLORID

## 4. VERÄNDERUNG DER PHYSISCH-CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN VON POLYVINYLCHLORID IN SUSPENSION DURCH MECHANISCHEN ABBAU IM HETEROGENEN SYSTEM

VON

CLEOPATRA VASILIU-OPREA und CLAUDIA NEGULIANU

## 1. Vorwort

In einer Reihe von vorhergehenden Arbeiten wurde gezeigt, daß PVC-S aus der Synthese polydispers bezüglich der Kornzusammensetzung hervorgeht, was wieder zu Unregelmässigkeiten einiger wichtiger Eigenschaften führt [1]...[3]. Es wurde ebenfalls gezeigt, daß unter dem Einfluß von milden mechanischen Einwirkungen, wie Schwingmahlen und Ultraschallbehandlung [3], kann man die Oberflächeneigenschaften des Polymers erfolglreich beeinflußen wobei wichtige Eigenschaften verbessert werden, sowie aus folgendem hevorgehen wird.

## 2. Veränderung des Molekulargewichtes von PVC-S durch mechanischen-Abbau und -Dispergierung

Ausgehend von der Idee, daß die mechanische Dispergierung vom mechanischen Abbau bedingt ist, welcher der Primärakt dieses Vorganges darstellt, untersuchte man die Veränderung des Molekulargewichtes, in den unter [3] beschriebenen Bedingungen.

In Abb. 1 wird die Veränderung dieser Größe gezeigt, die viskosimetrisch für eine Reihe von granulometrisch homogenen[1]) Proben ($\overline{M}_2$) mit $\varnothing = 200$ ; 80 ; 40 $\mu$m bestimmt wurde, im Vergleich mit dem unsortiertem Polymer, für ein weites Intervall des mechanischen Ultraschallabbaus (1...120 Std.).

Eine erste Schlußfolgerung, die aus der Analyse dieser Daten hervorgeht, ist jene, daß für eine Behandlungsdauer von 90 Std. das Molekulargewicht ein Minimum erreicht (Abbaugrenze — $\overline{M}$) für alle durch Sieben ausgeschiedenen Fraktionen aus den ultraschallbehandelten Polymer.

Untersucht man die relative Anordnung der Kurven, welche das Verhalten der Fraktionen verschiedener Körnchenabmessungen (Abb. 1, Kurven *2, 3, 4*) gegenüber dem unsortierten Polymer (Abb. 1, Kurve *1*) beschreiben, so kann man folgende Reihenfolge aufstellen, welche die Wirksamkeit des mechanischen Abbaus dieses Polymers kennzeichnet:

$$PVC_{\varnothing=200\,\mu m} > PVC_{unsortiert} > PVC_{\varnothing=80\,\mu m} > PVC_{\varnothing=40\,\mu m}.$$

[1]) Der Begriff granulometrisch homogen bezieht sich nicht auf Körnchen gleicher Abmessungen, sondern auf eine Verkleinerung des Streuungsintervalls der Körnchendurchmesser im Sinne der angegebenen Werte.

Man kann feststellen, daß die intensivste mechanische Zerstörung die poröseste Fraktion (Tabelle 1) mit dem Körnchendurchmesser von 200 μm erfährt, also die mit der geringsten mechanischen Festigkeit. Dagegen, bei der feinsten Fraktion, bei der bestgepackten, ist die Wirksamkeit des mechanischen Abbaus am kleinsten.

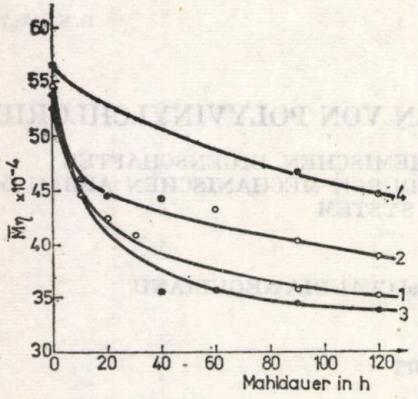



Abb. 1. — Veränderlichkeit des Molekulargewichtes von PVC-S bei Ultrabeschallung: *1* — PVC-S, ungesiebt; *2* — Ø = = 200 μm; *3* — Ø = 80 μm; *4* — Ø = 40 μm.

Diese Resultate, und jene aus [3], zeigen, daß beim mechanischen Abbau des festen Polymers sich gleichzeitig zwei Vorgänge abspielen: einer der die Veränderungen auf übermolekularer Ebene (mechanische Dispergierung), unde der zweite, der eigentlich den ersten verursacht — der mechanische Abbau. Die Daten zeigen außerdem noch, daß der mechanische Abbauprozeß seinerseits von der Morphologie, das der Behandlung unterworfenen Polymers bestimmt wird, daß die Fraktion mit groben, porösen Körnchen, kleiner Festigkeit nicht nur einer höheren mechanischen Dispergierung ausgesetzt ist, sondern auch einem höherem Abbau. Die kleinen Körnchen (Ø = 40 μm), bestehend aus langen Ketten, dichter Packung, sind wenig denselben mechanischen Einwirkungen ausgesetzt.

**Tabelle 1**

*Abhängigkeit von physikalischen, den verschiedenen Fraktionen entsprechenden Eigenschaften den Teilchengrössen*

| Probe | Granulometrische Verteilung % | $[\eta]$ | $\bar{M}.10^{-4}$ | Dichte | | | Sorptionstemperatur des Weichmachers (DOP), [°C] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gesetzt | ungesetzt | pykn. | |
| PVC-S, $K = 70$ ungesiebt | — | 1,05 | 5,497 | 0,425 | 0,540 | 1,341 | 100...114 |
| Fraktionen μm | | | | | | | |
| 250 | 5,5 | 1,02 | 4,947 | 0,267 | 0,350 | 1,337 | 90...107 |
| 200 | 11,0 | 1,06 | 5,259 | 0,367 | 0,450 | 1,369 | 92...107 |
| 160 | 21,3 | 1,06 | 5,259 | 0,381 | 0,460 | 1,365 | — |
| 125 | 30,1 | 1,07 | 5,337 | 0,425 | 0,512 | 1,355 | — |
| 80 | 22,2 | 1,08 | 5,517 | 0,445 | 0,539 | 1,440 | 100...110 |
| 40 | 9,73 | 1,08 | 5,417 | 0,526 | 0,621 | 1,330 | 103...112 |
| 40 | 0,17 | 1,11 | 5,658 | — | — | 1,3235 | 104...113 |

Man kann feststellen, daß die beiden Prozeße verschiedene optimale mechanische Abbauwirksamkeitswerte haben, u.z. mechanischer Abbau bei 90 Stunden und mechanische Dispergierung bei 60 Stunden [3].

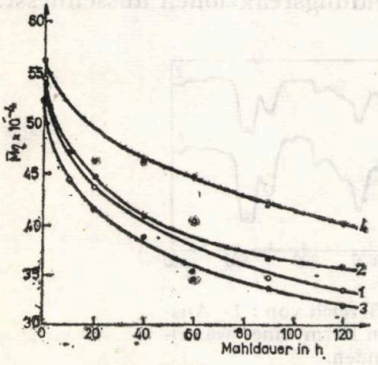



Abb. 2. — Veränderung des Molekulargewichtes von einzelnen Fraktionen nach Ultrabeschallung wässriger Lösungen mit 0,1% Natriummersolat im Zeitablauf: *1* — ungesiebt; *2* — Ø = =200 μm; *3* — Ø=80 μm; 4— Ø=40 μm.

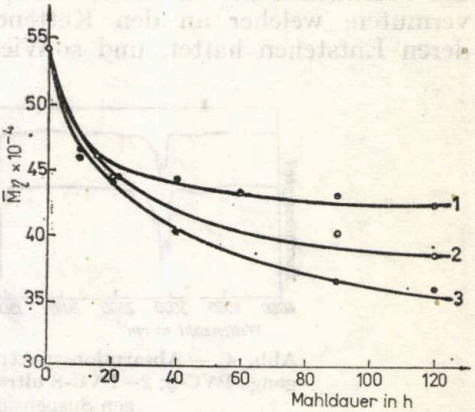



Abb. 3. — Veränderung des Molekulargewichtes verschiedener Fraktionen mit Ø = 80 μm während der Ultrabeschallung: *1*—aus dem Ausgangspolymer abgetrennt; *2*—nach Beschallen in Wasser des ungesiebten Polymeren abgetrennt; *3*—nach dem Beschallen in 0,1%-iger Natriummersolat-Lösung des ungesiebten Polymeren.

Bei Untersuchung derselben Kenngrößen unter Verwendung eines oberflächenaktiven Stoffes (Natriummersolat) zeits der Ultraschallbehandlungsdauer, erhielt man die Resultate aus Abb. 2. Die relative Rangordung der Proben in Abhängigkeit der Wirksamkeit des mechanischen Abbaus ist die gleiche als im vorhergehendem Fall (Abb. 1). Man kann aber klar feststellen, daß der verwendete oberflächenaktive Stoff die Wirksamkeit des mechanischen Abbaus verringert, weil alle analysierten Proben, nach 120 Stunden Ultraschallbehandlungsdauer noch eine Tendenz der Verkleinerung des Molekulargewichtes aufweisen, also man erhält $\overline{M}_{\infty}$ für Behandlungsdauern, die 120 Stunden überschreiten.

In Abb. 3 sind vergleichsweise die Kenngrößen für Materialien mit kleiner Streuung der Körnchenabmessungen und gleichen Einheitlichkeitsgrad (Körner $\varnothing = 80$ μm) angegeben. Die Kurve *1* beschreibt das Verhalten bei mechanischen Abbau der homogenen Fraktion mit $\varnothing = 80$ μm, die für verschiedene Ultraschallbehandlungszeiten nur kleine Veränderungen des Molekulargewichtes erfährt. Behandelt man ungesiebtes Polymer, also ein nichthomogenes Material bezüglich der Kornzusammensetzung, und scheidet man anschliessend die Fraktionen mit $\varnothing$=80 μm ab, im Beisein oder Abwesenheit des oberflächenaktiven Stoffes, erhält man dementsprechend die Kurven *2* und *3* (Abb. 3). Man kann feststellen, daß in Anwesenheit des oberflächenaktiven Stoffe, man die Abbaugrenze $\overline{M}_{\infty}$ für das untersuchte Behandlungsdauerintervall nicht erhalten kann. Es folgt daraus, daß die mechanische Energie sich wirksam auf die vorhandenen

Unregelmässigkeiten konzentriert und intensivere Zerstörungen begünstigt (Abb. 3, Kurven *2*, *3*). Der maximale Abbaugrad in Anwesenheit des oberflächenaktiven Stoffes (Abb. 3, Kurve *3*, gegenüber *1*, *2*) lässt ein Verhalten des oberflächenaktiven Stoffes entsprechend einem radikalischen Akzeptor vermuten, welcher an den Kettenenden der Abbauprodukte sofort bei deren Entstehen haftet, und so Wiederverbindungsreaktionen ausschliesst.

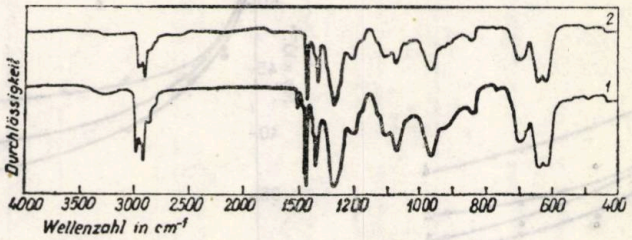



Abb. 4. — Absorptionsspektren im IR-Bereich von : *1*—Ausgangs-PVC-S; *2*—PVC-S ultrabeschallt in Form einer wässrigen Suspension, 30 Stunden.

Die mechano-chemischen Reaktionen am Niveau der makromolekularen Kette, können nicht nur durch die Verringerung des Molekulargewichtes veranschaulicht werden, sondern auch durch die Veränderung einer spezifischen Gruppen des Polymers, festgestellt mit Hilfe der IR-Spektroskopie.

Solche Umwandlungen wurden auch im Falle von PVC-S verfolgt, die durch Schwingmahlen und Ultraschallbehandlung mechanisch abgebaut wurden. Im Interesse der Genauigkeit, wurden die Bestimmungen sowohl in Tetrahydrofuranlösungen als auch an Filmen ausgeführt. Beide Arbeitsverfahren führten zu gleichen Resultaten.

Zwecks Kennzeichnung der Umwandlungen beim Niveau der makromolekularen Kette bestimmte man den Chlorprozentsatz bei den mechanisch abgebauten Proben, vergleichsweise mit dem Ausgangspolymer. Man kann eine Verkleinerung der untersuchten Kenngröße feststellen, eine Folge des mechanischen Abbaus.

Ein erstes Spektrum gibt vergleichsweise die Absorbtion im IR-Bereich für das Ausgangspolymer (Abb. 4, Kurve *1*) und für das 30 Stunden (Abb. 4, Kurve *2*) behandelte wieder. Das wichtigste Resultat welches man nach der mechanischen Behandlung erhält, ist die deutliche Verringerung der Absorbtionsintensität der —C—Cl Gruppe bei 750 $cm^{-1}$ und seiner Oberschwingung bei 1 500 $cm^{-1}$, was klar an der Probe einer wässrigen Suspension 30 Stunden ultraschallbehandelt zu erkennen ist.

Qualitative bedeutende Veränderungen kann man auch für die Proben in Form von wässrigen Suspensionen mit Methanol nach Schwingmahlen in Anwesenheit von radikalischen Akzeptoren (Luftsauerstoff oder derselbe zusammen mit DPPH) erkennen (Abb. 5). Man kann in erster Reihe feststellen, daß beim Schwingmahlen in Gegenwart von Sauerstoff neben den spezifischen Bande des Ausgangspolymers noch zwei Absorbtionen bei 1 700 und 1 760 $cm^{-1}$ neu hinzukommen, die der Carbonylgruppe zugeordnet werden und die durch Oxidation der Bruchsegmente von PVC (Abb. 5, Kurve *2*) entstehen.

Das Schwingmahlen des Polymers unter gleichzeitiger Einwirkung zweier radikalischer Akzeptoren (Luftsauerstoff und DPPH), führt zur chemischen Bindung derselben (Abb. 5, Kurve *3*) mit gleichzeitiger Wirkung. Man kann feststellen, daß sowohl eine schwache spezifische Absorbtion der —CO-Gruppe sowie auch Banden von DPPH im Bereich von 1 630...1 700 $cm^{-1}$ erhalten bleiben.

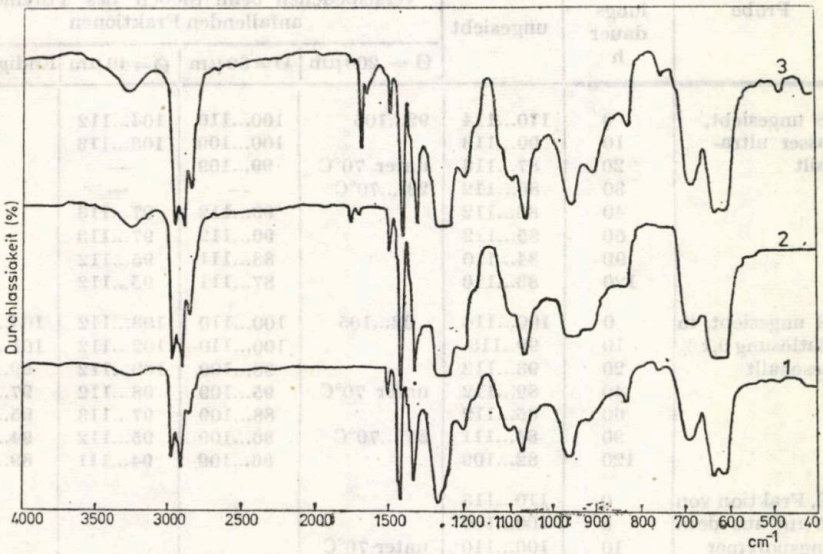



Abb. 5.—Absorptionsspektren im IR-Bereich von: *1*—Ausgangs-PVC-S; *2*—PVC-S in Form einer methanolischer Suspension während einer Stunde bei —196°C bei Luftzutritt gemahlen; *3*—idem, auch von DPPH.

Ein anderes Resultat der mechanischen Beanspruchung ist die Abänderung der Konformation der makromolekularen Kette, welche, wie aus der Fachliteratur hervorgeht [4]...[7], sich im IR-Spektrum durch die Umwandlung einer Peaks, anfangs gut begrenzter, in breitere Plateaus wiederspiegeln, welche gleichzeitig das Vorhandensein auf der makromolekularen Kette einer Anzahl stark gezogener Bindungen nachweisen (Abb. 5, Kurven *2*, *3*, gegenüber Kurve *1*).

## 3. Veränderung der Kennzeichen der Feinstruktur von PVC-S durch mechanischen-Abbau und -Dispergierung

Die Oberflächenveränderungen, die durch mechanische-Dispergierung und -Abbau erhalten worden sind, wurden experimentell durch die Geschwindigkeitsveränderung der Weichmachersorbtion, des Quellgrades und des thermischen Verhaltens des Polymers gemessen.

### 3.1. Veränderung der Sorbtionsgeschwindigkeit des Weichmachers

Der Einfluß der Ultraschallbehandlung auf die Veränderung der Sorbtionsgeschwindigkeit des Weichmachers, bei Verwendung von Dioktylphtalat, geht aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2

*Einfluss des Ultrabeschallens auf die Veränderung der Sorptionsgeschwindigkeit des Weichmachers (DOP)*

| Probe | Ultra-beschall-lungs dauer h | Polyvinylchlorid | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ungesiebt | verschiedenen beim Sieben des Polymeren anfallenden Fraktionen | | | |
| | | | Ø = 200 µm | Ø = 80 µm | Ø = 40 µm | Endig 40 µm |
| PVC-S ungesiebt, im Wasser ultra-beschallt | 0 | 110...114 | 92...105 | 100...110 | 104...112 | — |
| | 10 | 90...113 | | 100...109 | 103...113 | |
| | 20 | 87...113 | unter 70°C | 99...109 | — | |
| | 30 | 86...112 | 23°...70°C | — | — | — |
| | 40 | 86...112 | | 90...112 | 97...113 | |
| | 60 | 85...112 | | 90...112 | 97...113 | |
| | 90 | 84...110 | | 88...111 | 95...112 | |
| | 120 | 83...110 | | 87...111 | 95...112 | |
| PVC-S ungesiebt, in Mersolatlösung 0,1 % ultrabeschallt | 0 | 100...114 | 92...105 | 100...110 | 103...112 | 104...113 |
| | 10 | 99..113 | | 100...110 | 102...112 | 101...113 |
| | 20 | 93...113 | | 98...109 | 100...112 | 99...112 |
| | 40 | 89...112 | unter 70°C | 95...109 | 98...112 | 97...113 |
| | 60 | 85...112 | | 88...109 | 97...113 | 95...113 |
| | 90 | 84...111 | 23°...70°C | 86...109 | 95...112 | 94...112 |
| | 120 | 82...109 | | 86...109 | 94...111 | 89...113 |
| PVC-S, Fraktion von Ø = 80 µm aus dem Ausgangspolymer abgetrennt | 0 | 110...113 | | | | |
| | 5 | 100...110 | | | | |
| | 10 | 100...110 | unter 70°C | | | |
| | 15 | 95...111 | | | | |
| | 20 | 94...111 | | | | |
| | 90 | 93...110 | | 96...110 | 95...110 | |
| | 120 | 94...110 | | 96...111 | 94...111 | |

Untersucht man das Verhalten bei Ultraschallbehandlung von polydispersem Polyvinylchlorid (granulometrisch), kann man feststellen, daß die Verlängerung des Behandlungsprozeßes sowohl den unteren als auch den oberen Grenzwert des Erweichungsbereiches herabsetzt. Der Einfluß ist gleicher Natur auch bei Proben mit feineren Körnchen (∅ = 80 und 40 µm), die aus dem ultraschallbehandelten Polymer ausgesiebt wurden, mit der Abänderung, daß die Werte die die Grenzen des Intervalls darstellen, für jede Behandlungsdauer höher sind.

Die durch gröbere Körner charakterisierte Fraktion (∅ = 200 µm) welche durch Aussieben aus dem unbeschallten Polymer erhalten wurde, zeigt ein Erweichungsintervall zwischen 92°...105°C nach Ultraschallbehandlung, nur nach 10 Stunden, sodaß diese Fraktion praktisch augenblicklich den Weichmacher absorbiert. Im Intervall von 25°...70°C spielt sich seine Quellung und Auflösung ab.

Die Ultraschallbehandlung einer ursprünglich homogenen Fraktion (∅ = 80 µm), zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit des Erweichungsbereiches von der Ultraschallbehandlungsdauer, wobei aber dessen Grenzwerte bedeutend kleinere Abänderungen erfahren.

Aus den erhaltenen Resultaten kann man folgern, das die Veränderung der Sorbtionsgeschwindigkeit des Weichmachers ein Maß für die Veränderung der spezifischen Oberfläche darstellt, für das Material für verschiedene Ultraschallbehandlungsbedingungen und für die Körnchen ein Maß deren Porosität.

### 3.2. Veränderung des Quellgrades

Die obengenannten durch Ultraschallbehandlung veränderten Proben wurden systematisch bezüglich des Quellprozeßes untersucht. Als Kriterium der Beurteilung wählte man den Quellgrad und die Konstante der Quellgeschwindigkeit.

Die Kinetik der Quellung der durch mechanischen-Abbau und -Dispergierung veränderten Produkte, in verschiedenen Bedingungen, verfolgte man an Hand von Proben, die durch spezifische Arbeitsweisen für die Bestimmung der physischen und mechanischen Kennwerte erhalten worden sind. Man verwendete zwei Rezepturen, u.z. für weiches und hartes PVC, und wandte den D o g a k i n - Apparat [8] an. Der Quellgrad ($\alpha$) wurde mittels folgender Beziehung

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \tag{1}$$

abgeleitet, wo : $m_0$ — Masse, in Gramm, der Ausgangsprobe ; $m$ — Masse, in Gramm, der Probe nach dem Quellen ;

$$\alpha \times 100 = Q. \tag{2}$$

Für begrenzte Quellprozeße, wächst der Abschnitt auf der Kurve $Q-t$ entsprechend der Anfangsstufe des Prozeße schnell an, und nachher flacht sich die Kurve wieder ab. Eine solche Kurve ist durch eine Differentialgleichung erster Ordnung folgender Form beschrieben :

$$\frac{dQ}{dt} = K\,(Q_{max} - Q_t), \tag{3}$$

wobei : $K$ — die Konstante der Quellgeschwindigkeit ; $Q_{max}$ — maximale Quantität des von der Probe zurückgehaltenen Lösungsmittels ; $Q_t$ — Lösungsmittelquantität die von der Probe in der Zeit $t$ zurückgehalten ist, darstellen.

Die Abhängigkeit des Quellgrades von der Dauer dieses Vorganges wurde in Funktion der granulometrischen Polydispersität, der Natur des Lösungsmittels, des Weichmachers und der verschiedenen Ultraschallbehandlungsbedingungen untersucht. Als Quellmittel verwendete man : Azeton, Toluol, Tetrachlorkohlenwasserstoff und Methylazetat, Flüssigkeiten die eine begrenzte Quellung von PVC hervorrufen.

Analysiert man die Eigenheiten der Quellung in Abhängigkeit von der Natur der verschiedenen verwendeten Flüssigkeiten, so kann man feststellen, daß der Vorgang im Falle von Toluol und Azeton nach typischen Kurven (Abb. 6, Kurven *1* und *4*) verläuft. Die beiden anderen Flüssigkeiten zeigen im ersten Abschnitt zuerst eine Quellung, die ein Maximum erreicht,

wonach sich ein Lösungsprozeß anschliesst — wahrscheinlich einiger Beigaben der Quellprobe oder auch einiger Produkte mit kleiner Molekulargewicht. Die komplette Untersuchung des Polymers bezüglich seines Verhaltens in diesen Flüssigkeiten, war mit der verwendeten Apparatur nicht möglich.

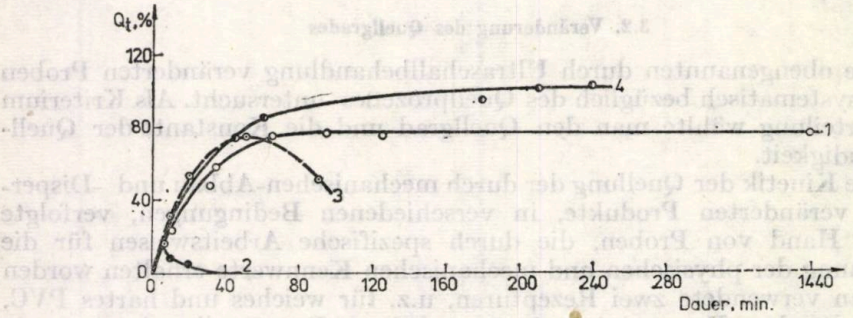



Abb. 6. — Veränderung des Quellungsgrades im Zeitablauf bei PVC-S ungesiebt, in Abhängigkeit von der Natur der Flüssigkeit: *1*—Toluol; *2*—Tetrachloridkohlenstoff; *3*—Methylazetat; *4*—Azeton.

Toluol, bis zu einem Quellgrad von 80% zeigt ein ähnliches Verhalten wie Azeton und Methylazetat (Abb. 6, Kurve *1*), wonach sich die kinetische Kurve verflacht. Azeton verhält sich sehr ähnlich nur ist die Quellung viel stärker.

Für die Veranschaulichung der Beziehung zwischen dem Quellgrad und den Eigenschaften der mechanisch bearbeiteten Polymere, wurde Azeton als Quellmittel gewählt.

Die Abhängigkeit des Quellgrades von der Körnchenverteilung wurde sowohl für das Ausgangspolymer, sowie auch für die Fraktion mit $\varnothing = 80$ μm, die aus dem Ausgangspolymer ausgesiebt wurde, untersucht. Der maximale Quellgrad in Azeton erhält man ungefähr für gleiche Imer-

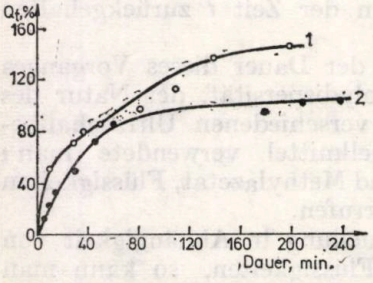



Abb. 7. — Veränderung des Quellungsgrades im Zeitablauf bei Proben verschiedener Granulometrie: *1*— $\varnothing = 80$ μm; *2*—ungesiebtes PVC-S.

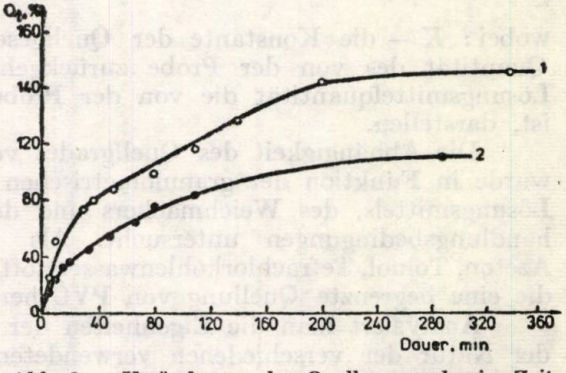



Abb. 8. — Veränderung des Quellungsgrades im Zeitablauf bei PVC-S: *1*—unbeschallt; *2*—ultrabeschallt während 20 Stunden.

sionszeiten des Polymers in der Flüssigkeit für beide analysierten Proben, er ist aber für das homogene Material größer (Abb. 7, Kurve *1* gegenüber Kurve *2*).

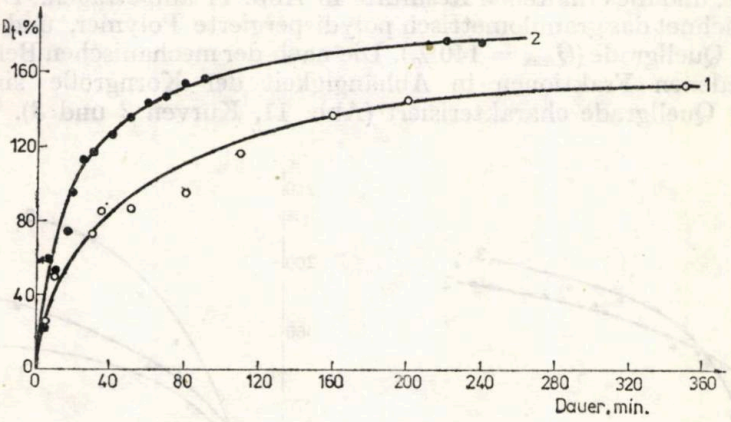



Abb. 9. — Veränderung des Quellungsgrades im Zeitablauf bei PVC-S : *1* — mit Dioktylphthalat (DOP) weichgemacht ; *2* — mit epoxydiertem Sojaöl (LSA).

In Abhängigkeit von der Natur des bei den Proben verwendeten Weichmachers erhält man ein weiches oder hartes Produkt, wobei jedes ein eigenes Verhalten beim Quellvorgang aufweisst. Diese Abbängigkeit wurde für eine granulometrisch homogene Probe ($\varnothing$ = 80 μm,), die nicht ultraschallbehandelt war, verfolgt, und die erhaltenen Resultate sind in Abb. 8 wiedergegeben. Man kann feststellen daß die Quellgeschwindigkeit und der Quellgrad für weiche Proben größer sind (Abb. 8, Kurve *1*) als für harte (Abb. 8, Kurve *2*). Im ersten Falls diffundiert das Quellmittel leicht durch die Probe, wobei die Gegenwirkungen der makromolekularen Ketten praktisch im Erweichungsprozeß überwunden sind, da Dioktylphtalat in großer Menge vorliegt (50%). Im zweiten Fall, wo als Weichmacher expoxydiertes Sojaöl verwendet wurde, äussert sich die Wirkung an den übermolekularen Fraktionen. Sowohl die Quellgeschwindigkeit als auch der Quellgrad bleiben klein.

Dieselbe Fraktion, aber mit der Abstammung von einem ultraschallbehandelten Polymer ($\varnothing$ = 80 μm) zeits 20 Stunden, zeigt einen intensiveren Quellprozeß, wobei sowohl die Quellgeschwindigkeit als auch der maximale Quellgrad anwachsen (Abb. 9).

Der Einfluß der Ultraschallbehandlungsdauer auf die Kinetik des Quellvorganges wurde an Proben von granulometrisch nichtfraktioniertem Polymer untersucht, wobei die Resultate in Abb. 10 wiedergegeben sind. Die Kurven *2* und *3* zeigen ein bedeutendes Ansteigen der Quellgeschwindigkeit und des Quellgrades durch die Modifizierung dieses Parameters. Dieselbe Schlußfolgerung kann man nach der Analyse der Daten bezüglich der Veränderung des maximalen Quellgrades in Abhängigkeit von der Ultraschallbehandlungsdauer ziehen.

Ausgehend von der Idee, daß die Höchstdauer der Ultraschalbehandlung große Veränderungen im Polymer hervorruft, sowohl in der

Körnchenverteilung, in der Geometrie und der Struktur des Körnchens, als auch der Kenngrößen der makromolekularen Kette, wurde erstmals eine Polyvinylchloridprobe in wässriger Suspension 120 Stunden ultraschallbehandelt, und die erhaltenen Resultate in Abb. 11 aufgetragen. Die Kurve *1* kennzeichnet das granulometrisch polydispergierte Polymer, und zeigt die kleinsten Quellgrade ($Q_{max} = 140\%$). Die nach der mechanischen Behandlung abgeschiedenen Fraktionen in Abhängigkeit der Korngröße sind durch steigende Quellgrade charakterisiert (Abb. 11, Kurven *2* und *3*).

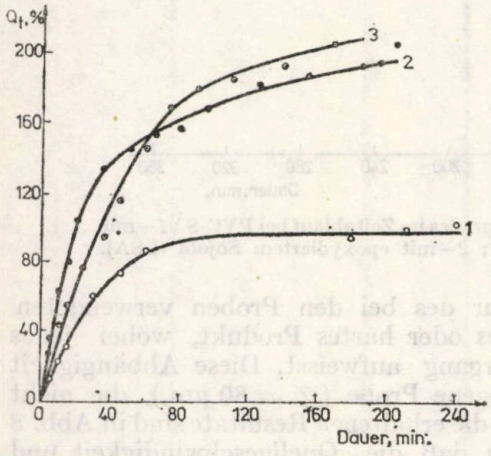



Abb. 10. — Veränderung des Quellungsgrades im Zeitablauf bei PVC-S: *1* — ungesiebt; *2* — 20 Stundenlang ultrabeschallt; *3* — 40 Stundenlang ultrabeschallt.

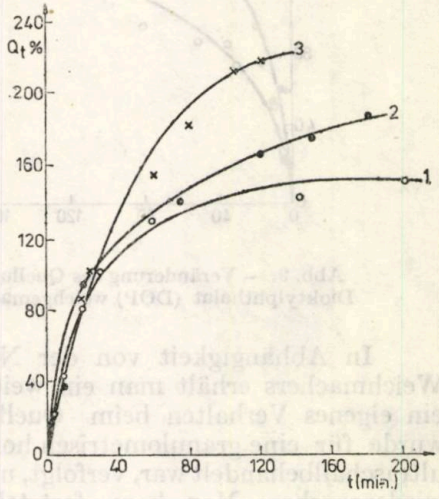



Abb. 11. — Veränderung des Quellungsgrades im Zeitablauf bei im wässriger Suspension 120 Stundenlang ultrabeschalltem PVC-S: *1* — ungesiebt; *2* — $\varnothing = 80$ μm, abgetrennt aus *1*; *3* — Idem, $\varnothing = 40$ μm.

Die Anordnung der Kurven, die die drei untersuchten Proben charakterisieren, zeigen, daß in deren Struktur sich grundlegende Umwandlungen in den 120 Stunden Ultraschallbehandlung vollziehen. Der Quellgrad des ungesiebten PVC gibt dessen uneinheitliche Körnchenzusammensetzung auch nach der langanhaltender mechanischen Behandlungsdauer wieder. Das Vorhandensein von Körnchen mit verschiedlicher Komapktität, führt zu einer Verzögerung des Quellprozeßes, vergleichsweise der enthaltenen monogranulären Fraktionen (Abb. 11, Kurve *1*, gegenüber Kurven *2* und *3*).

Die Fraktionen mit Körnchengrößen mit $\varnothing = 80$ μm und 40 μm zeigen, vergleichsmässig mit denselben Fraktionen des Ausganspolymers, eine aufgelockerte Granularstruktur. Der hohe Quellgrad dieser Proben zeigt, daß die makromolekularen Ketten nicht nur homolytischen Spaltungen unterworfen waren, sondern auch gegenseitigen Verschiebungen, welche ihrerseits zum Bruch zahlreicher physikalischen Zwischenwirkungen führte, und so das Eindringen des mikromolekularen Medium (Azeton) begünstigten.

Die Strukturauflockerung bei der Verlängerung der Ultraschallbehandlungsdauer, ausgedrückt durch das Anwachsen des Quellgrades, folgt auch aus den Abb. 12 *a* u. *b*, welche das Verhalten der Fraktionen mit $\varnothing = 40$ μm und 80 μm aus PVC-S, ungesiebt, im Beisein des oberflächenaktiven Stoffes, für 20...120 Behandlungsstunden zeigen.

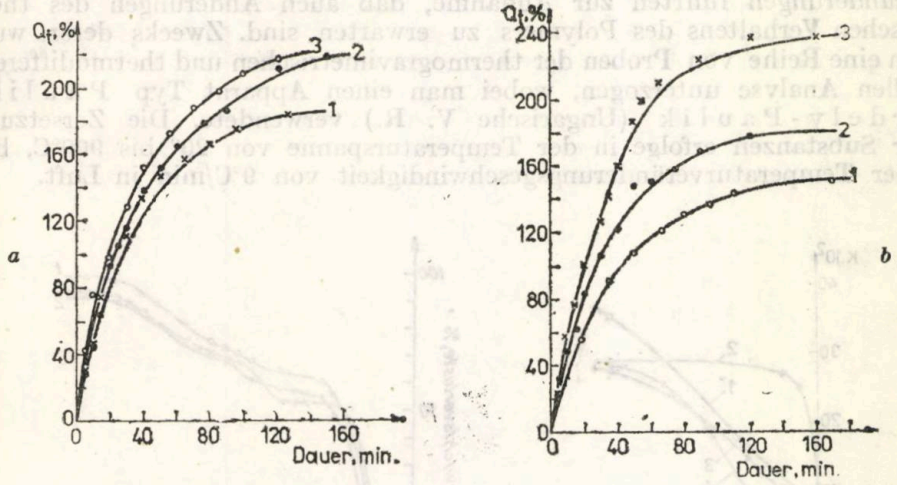



Abb. 12. — Veränderung des Quellungsgrades mit der Ultrabeschallungszeit von ungesiebten PVC-S, in Gegenwart von Natriummersolat ultrabeschallt und die von ihr abgetrennten Fraktionen $\varnothing = 40$ μm und 80 μm : *a*— $\varnothing = 40$ μm (*1*—4 Stunden; *2*—60 Stunden); *b*— $\varnothing = 80$ μm (*1*—2 Stunden; *2*—40 Stunden; *3*—90 Stunden).

In Abb. 13 wird der Zusammenhang zwischen der Wert der Quellgeschwindigkeitskonstante und der Ultraschallbehandlungsdauer gezeigt. Die Kurven *1*, *3* und *4* charakterisieren den Auflockerungsgrad der Struktur, gleichzeitig mit dem Anwachsen der Ultraschallbehandlungsdauer für PVC-S, ungesiebt, im Vergleich mit seinen Fraktionen ($\varnothing = 80$ μm und 40 μm).

Die Veränderung der Quellgeschwindigkeitskonstante zeigt eine lineare Abhängigkeit in Form einer steigenden Geraden, in den Koordinaten $K—t$ (Ultraschallbehandlungsdauer). Dieses Verhalten zeigt, daß man für die maximale Ultraschallbehandlungsdauer von 120 Stunden nicht den maximalen Auflockerungsgrad der Struktur erhält, und daß dieser noch weiter, durch die Verlängerung der Behandlungsdauer verfolgt werden könnte.

Die Kurve *2* (Abb. 13) beschreibt dieselbe Abhängigkeit bei der Ultraschallbehandlung im Beisein der oberflächenaktiven Substanz. Der Verlauf der erhaltenen Kurve zeigt, daß schon bei kleinen Behandlungszeiten (20...40 Stunden) sich die Auflockerungsgeschwindigkeit der Struktur, gemessen durch die Quellgeschwindigkeit des Polymers, herabsetzt. Dieses Resultat muß durch die kolloid-chemische Wirkung des oberflächenaktiven

Stoffes auf die innere und Mantelstruktur der Körnchen, verstanden werden.

### 3.3. Veränderung des thermischen Verhaltens

Die bei der Ultraschallbehandlung von PVC-S festgestellten Strukturänderungen führten zur Annahme, daß auch Änderungen des thermischen Verhaltens des Polymers zu erwarten sind. Zwecks derer, wurden eine Reihe von Proben der thermogravimetrischen und thermodifferentiellen Analyse unterzogen, wobei man einen Apparat Typ Paulik-Erdely-Paulik (Ungarische V. R.) verwendete. Die Zersetzung der Substanzen erfolge in der Temperaturspanne von 20° bis 900°C, bei einer Temperaturveränderungsgeschwindigkeit von 9°C/min in Luft.

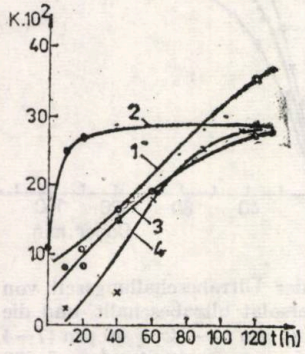



Abb. 13. — Veränderung der Quellungsgeschwindigkeitskonstante mit der Beschallungsdauer: *1* — PVC-S ungesiebt, in Wasser ultrabeschallt; *2* — Idem 0,1% iger Natriummersolat-lösung; *3* — Idem, Fraktion mit Ø = 40 μm aus der in *2* dargestellten Probe abgetrennt; *4* — Idem, Fraktion von Ø = 80 μm.

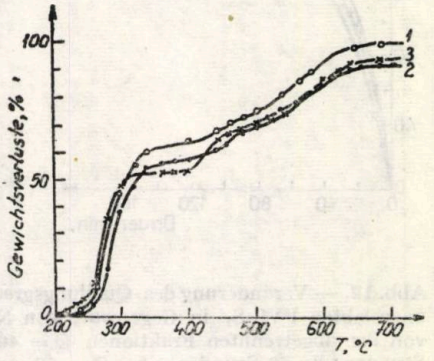



Abb. 14. — Veränderung der Gewichtsverluste bei thermischen Zersetzung für PVC-S Suspensionen in 0,1% iger Natriummersolatlösung: *1* — ungesiebt, unbeschallt; *2* — Ø = 80 μm, angetrennt aus der Ausgangs PVC-S (ungesiebt), 60 Stunden ultrabeschallt; *3* — Idem, Ø = = 40 μm.

Weil bei der Ultraschallbehandlung im Beisein der oberflächenaktiven Substanz (Natriummersolat) tiefgehende chemische Strukturveränderungen des Polymers verzeichnet wurden, wurden für diese Analyse obengenannte Proben verwendet.

Die Charakterisierung des thermischen Verhaltens der analysierten Polymere geschah durch die Bestimmung der Gewichtabnahme in Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur.

Aus Abb. 14 folgt die Veränderung des thermischen Verhaltens des ungesiebten und unbeschallten Ausgangspolymers (Kurve *1*), vergleichsweise mit dem aus ihm abgeschiedenen 60 Stunden ultraschallbehandelten Fraktionen. Man kann sehen, daß alle Kurven qualitativ gleiche Prozeße beschreiben.

## 4. Diskussion der Ergebnisse

Man konnte feststellen daß unter der Einwirkung von Ultraschall sich neue Oberflächen durch Auflösung der Monolithstruktur der Körnchen bilden, ebenfalls der Spannungsspitzen im Bereich mechanischer Defekte und des Auftretens, Fortpflanzens und Wachsens der Rißе wegen.

Der Dispergierungsvorgang auf übermolekularem Niveau bedingt durch den mechanischen Abbau führt zum homolytischen Bruch der chemischen Bindungen und Freisetzen von Makroradikalen.

Die Entstehung freier Radikale an den neuen Oberflächen wurde durch deren chemische Reaktionsfähigkeit mit einigen aktiven Stoffen wie z.B. der Luftsauerstoff, bewiesen.

Der mechanische Dispergierungsprozeß hat als Ergebniß einerseits das Auftreten von neuen funktionellen Gruppen durch die gegenseitige Stabilisierung aktiver Abbaufragmente durch deren Reaktion mit radikalischen Akzeptoren. Dieses bedingt das Ansteigen der Reaktionsfreudigkeit der neu gebildeten Oberflächen, ausgedrückt durch die Verstärkung der Sorbtionsprozeße (Solvatisierung mit Wassermolekülen, Sorbtion des Weichmachers) sowie Beschleunigung einiger Reaktionen im heterogenen System. So also muß die mechanische Dispergierung nicht nur als der Wachstumsprozeß neuer Oberflächen, sondern auch als solcher, der das Anwachsen der freien Energie des Systems, vor allem auf Kosten der Oberflächenenergie, sichert, angesehen werden. So kann man also behaupten, daß die mechanische Dispergierung eine chemische Reaktion darstellt, weil die Änderung der freien Energie zum Verschieben des chemischen und Phasengleichgewichtes führt. Das Vorhandensein eines Überschußes an freier Energie im festen Körper, führt zum Auftreten thermodynamisch unstabiler Zustände. Dem größten Überschuß an freier Energie entspricht auch der größte Wert der Wärmetönung $\Delta H$ und der überschüßigen Entropie $\Delta S$.

Man kann annehmen, daß die Ultraschallbehandlung in jedem Körnchen des Polymers zu einer strukturellen Reaktion führt, die sich aus zwei Komponenten zusammensetzt: mechanischer Abbau in kleinsten Mikrobereichen, wobei die aktiven Keime des zweiten Vorganges u.z. mechanische Dispergierung, geliefert werden. In jedem Augenblick dieser strukturellen Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Anzahl der abgebauten Makromoleküle (von neu gebildeten Rißen) und der dezugehörigen spezifischen Oberfläche ein, ein Kriterium, daß für die Auswertung der mechanischen Dispergierung herangezogen werden kann. Der dynamische Zusammenhang des Molekulargewichtes und der spezifischen Oberfläche zeits der Ultraschallbehandlungsdauer, folgt aus Abb. 15 *a, b*.

Die Korrelation der erhaltenen Daten ermöglicht sich folgendes Bild über den mechanischen Abbaumechanismus und mechanische Dispergierung zu machen.

Ausgehend von der Kornstruktur von PVC-S, von der Abhängigkeit, die beim Ausgangspolymer zwischen den molekularen und übermolekularen Kennwerten beobachtet wurden, muß jedes Körnchen des Polymers als ein uneinheitliches Konglomerat aus kleinen festen Körpern angesehen werden, welche durch Haftkräfte zusammengehalten werden und viele Defekte wie: Poren, Luftblaseneinschlüße, lokale Unterbrechungen der Kohäsions-

und Adhäsionskräfte, aufweisen. Diese Defekte sind statistisch auf die Körnchen verteilt und sind umso größer je größer die Körnchenabmessungen sind. Die Adhäsionskräfte treten sowohl innerhalb eines jeden Körnchens wobei sie die Kern-Mantelhülle verstärken, als auch zwischen den Körnchen auf.

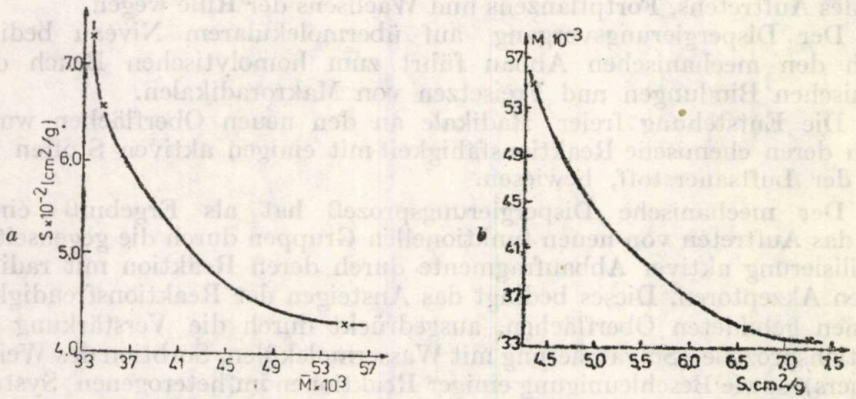



Abb. 15. — Veränderung der spezifischen Oberfläche mit dem Molekulargewicht bei Zeiten von : 0, 90, 120 Stunden Ultrabeschallung für : *a*—ungesiebte PVC-S, in 0,1%iger Natriummersolatlösung ultrabeschallt ; *b*—PVC-S $\varnothing = 80$ μm, in Wasser ultrabeschallt.

Wegen der Uneinheitlichkeit des Strukturaufbaues dieses Konglomerates, wegen dem Vorhandensein der Verunreinigungen und Einschlüße, wegen den verschiedenen physikalischen Eigenschaften, treten bei der Ultraschallbehandlung „kritische" Spannungen auf, die sich an den Grenzflächen der Elemente die das Körnchen bilden angreifen. Diese beanspruchen einerseits die Bindungen zwischen den Körnchen, und andererseit greifen sie am Kern-Mantel des Polymers an. Das Resultat dieser Beanspruchung ist die Überwindung der Adhäsionskräfte, was im Allgemeinen zu einer begrenzten Dispersion des Körnchens führt. Die notwendige Energie für die Überwindung aller adhäsiver Zwischenwirkungen ist genügend groß, sodaß vor der totalen Dispergierung aller Körnchen auch ein Teil der chemischen Bindungen in der Masse des Polymers reissen.

Bei jedem Unterteilchen des Korns treten die kritischen Spannungen in der Grenzfläche Kern-Mantel des Polymers auf, welche hier die unhomogene Zone darstellt. Es werden so die adhäsiven, aber auch die kohäsiven Bindungen der sofort benachbarten Schicht des Polymers selbst beansprucht. Der Abbauort und -Natur werden durch den schwächsten Punkt des mechanischen Kraftangriffes bestimmt.

Zieht man die Unregelmässigkeit des Aufbaus von PVC und die verschiedene Struktur der kleinen und größeren Körnchen in Betracht dann ist zu erwarten, daß sich sowohl der mechanische Abbau als auch die mechanische Dispergierung in diesem vorwiegend abwickelt. Dies kann durch die Verteilungskurven bewiesen werden, welche eine Vereinheitlichung des Polymers aufweisen, durch Konzentrierung von Körnchen optimalen Durchmessers, für einen gegebenen mechanischen Beanspruchungsprozeß. Unter vorliegender Bedingungen ist dieser $\varnothing = 80$ μm [3].

Daß der mechanische Abbau strengstene mit dem Durchmesser der erhaltenen Körnchen verbunden ist, zeigt Abb. 16, worin bei der Ultraschallbehandlung von wässrigen Suspensionen, in An- oder Abwesenheit von einer oberflächenaktiven Substanz eine strenge Übereinstimmung der Abbaugeschwindigkeit mit dem Körnchendurchmesser zu verzeichnen ist.

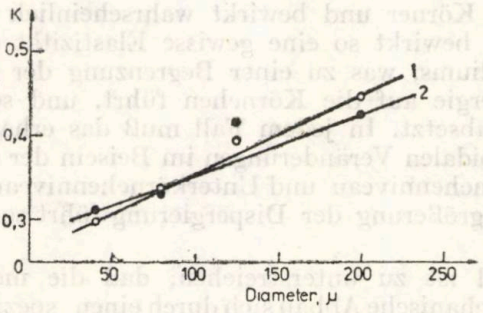



**Abb. 16. — Abhängigkeit der Zerstörungsgeschwindigkeitskonstante vom Teilchendurchmesser: *1*—PVC-S als Suspension in wässriger 0,1%-iger Natriummersolatlösung ultrabeschallt ; *2*—Idem, in Form einer wässrigen Suspension.**

Man kann annehmen, daß die Veränderung der Körnchenabmessungen durch Dispergierung in drei Stufen verläuft, was auch von der Fachliteratur bestätigt wird [9]...[13]. Die erste Stufe ist durch die zeitliche Teilchenabmessungsverkleinerung, die zweite durch Teilchenballungen bis zu einem bestimmten Grad und die dritte durch das Wiederherstellen des Gleichgewichtes, wobei der Teilchendurchmesser zeitlich konstant bleibt, charakterisiert (hier bestätigte Schlußfolgerung, optimaler Dispergierungsgrad $\varnothing = 80$ μm, der nach einer 60 Stunden Behandlungsdauer erreicht wird). Dementsprechend verändert sich auch die Oberflächenspannung des Systems.

Die Werte der Oberflächenspannungen des Systems und die Körnchenabmessungen korrelieren und fühlbar von der Natur des Mediums in dem die Dispergierung verläuft beeinflußt. Die Untersuchung der anorganischen Kristalle zeigte, daß deren Festigkeit stark abnimmt, wenn die mechanische Bearbeitung im Beisein von oberflächenaktiven Substanzen verläuft [11]. Man konnte beweisen, daß der Grund der Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der festen Körper unter dem Einfluß oberflächenaktiver Substanzen die freie Oberflächenenergie ist, und somit die Abnahme der mechanischen Arbeit für deren Anwachsen.

Davon ausgehend im Falle der Veränderung von PVC-S durch Ultraschallbehandlung, versuchte man das Anwachsen der spezifischen Oberfläche durch Einführen einer oberflächenaktiven Substanz. Man erhielt aber nicht diesen Effekt, sondern das Gegenteil u.z. war die mechanische Dispergierung begrenzter. Dieses muß durch die makromolekulare Natur des Versuchsobjektes u.z. der spezifischen Struktur von PVC-S erklärt werden.

Im Allgemeinen ist est nötig die Rolle des Flüssigkeit bei der Durchführung der mechanischen Dispergierung und sogar beim mechanischen Abbau hervorzuheben, welche, abhängig von ihrer Natur im Falle mechani-

scher Beanspruchung verschiedene Rollen spielen kann: auf übermolekulären Niveau kann sie zum Schwächen einiger Bindungen, vor allem durch Eindringen in Rißе, Hohlräume usw. und somit sowohl die Dispergierung als auch die mechanischen Abbau fördern. Dieses Verhalten ist auch den von uns verwendeten Medien für die mechanische Dispergierung eigen. Die oberflächenaktive Substanz benetzt die Körnchenoberfläche und die der Unterteilchen der Körner und bewirkt wahrscheinlich ein Schwellen des Kern-Mantels und bewirkt so eine gewisse Elastizität der Körnchen und des gesamten Mediums, was zu einer Begrenzung der Konzentration der mechanischen Energie auf die Körnchen führt, und so die mechanische Dispergierung herabsetzt. In jedem Fall muß das erhaltene Resultat mit den chemisch-kolloidalen Veränderungen im Beisein der oberflächenaktiven Substanz am Körnchenniveau und Unterkörnchenniveau gebracht werden, was nicht zur Vergrößerung der Dispergierung führt sondern die Reaggregierung fördert.

Abschliessend ist zu unterstreichen, daß die mechanische Dispergierung und der mechanische Abbau sich durch einen spezifischen Grenzwert kennzeichnen, der von der Polymerstruktur, der Natur des Mediums und Temperatur abhängt. Der Dispergierungsgrenzwert wird vor dem Abbaugrenzwert erreicht. Also zuerst stellt sich eine Körnchenabmessungsverkleinerung des Polymers bis zu einem gewissen Gleichgewichtswert, abhängig vom Behandlungsprozeß, ein, wonach die Dispergierung aufhört, aber im beanspruchten Material setzen sich die molekularen Phenomäne fort, was vor allem zur Molekulargewichtsabnahme führt.

Der Dispergierungsgrad ist der Hauptparameter welcher den Abbaugrenzwert bestimmt, und der mechanische Abbau der Hauptgrund der Brucherscheinungen, d.h. Bildung neuer Oberflächen.

## 5. Schlussfolgerungen

1. PVC-S gekennzeichnet durch Uneinheitlichkeit der Körnchenzusammensetzung und somit durch Uneinheitlichkeit einiger Eigenschaften, kann durch milde Ultraschallbehandlung bezüglich der geometrischen Abmessungen der Körnchen homogenisiert werden.

2. Die mechanische Dispergierung wird durch mechanischen Abbau verursacht und stellt einen Bruchvorgang dar, der auf dem Auftreten, Weiterentwicklung und Fortpflanzung der Rißе beruht.

3. Die mechanische Dispergierung und der mechanische Abbau bedingen sich gegenseitig und verlaufen bis zu bestimmten Grenzwerten, die von der Natur des Polymers, der mechanischen Beanspruchung und Mediumsbedingungen abhängen. Diese Faktoren können verschieden auf die beiden Prozeße einwirken.

4. Der mechanische Abbau erfolgt durch das Spalten der Hauptvalenzbindungen und führt letztenendes zur Abnahme des Molekulagerwichtes wobei er nach einem radikalischen Kettenmechanismus verläuft.

5. Bei festen Polymeren erfolgt der mechanische Abbau in kleinen Volumen, und führt zur Rißbildung — also Bruchzentren und so zur Bildung neuer Oberflächen.

*Eingegangen am 21. November 1978*

*Technische Hochschule, Jassy, Lehrstuhl für organische und makromolekulare Chemie*

## LITERATURVERZEICHNIS

1. Simionescu Cr., Vasiliu-Oprea Cl., Negulianu Cl., Popa M., Plaste und Kautschuk, **10**, 689 (1977).
2. Vasiliu-Oprea Cl., Negulianu Cl., Popa M., Simionescu Cr., Plaste und Kautschuk, **9**, 604 (1977).
3. Vasiliu-Oprea Cl., Negulianu Cl., Bul. Inst. polit., Iaşi, **XXV (XXIX)**, *1—2*, s. II (1979).
4. Журков С. Н., Веттетрен В. И., Нивак И. И., Лесинцева К. Н, ДАН СССР, **176**, *3*, 623 (1967).
5. Губанов А. И., Механика полимеров, *5*, 771 (1967).
6. Wilson E. B., J. Chem. Phys., **7**, 1047 (1939); Ibid., **9**, 76 (1941).
7. Губанов А. И., Кособукин В. А., Механика полимеров, *4*, 586 (1968).
8. Воюцкий С. С., Панич Р. М., *Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопий*. Изд. Химия, М., 1974.
9. Knappe D. F., Trans. Faraday Soc., **17**, 457 (1922).
10. Schrader R. S., Jacob G., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 542 (1967).
11. Takahushi H., Tsutsuri K., Chem. Technik, **18**, 418 (1966).
12. Ходаков Г. С., Плутсис З. П., ДАН СССР, **123**, 725 (1958).
13. Болдырев В. В., Аббокимов Е. Г., Усп. хим., **XI**, *10*, 1 837 (1971)

## REACŢII MECANO-CHIMICE ALE POLI(CLORURII DE VINIL)

### 4. Modificarea unor caracteristici fizico-chimice ale poli(clorurii de vinil)-suspensie prin mecanodegradare în sistem eterogen

(Rezumat)

Se studiază modificările structurale produse prin solicitarea mecanică moderată, prin ultrasonare şi măcinare vibratorie a poli(clorurii de vinil)-suspensie. Se constată experimental schimbări ale masei moleculare a polimerului, vitezei de sorbţie a plastifiantului, capacităţii de umflare. Se stabileşte faptul că sub acţiunea regimului mecanic folosit se produc două procese fundamentale, care se condiţionează reciproc: mecano-dispersarea şi mecano-degradarea.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXV (XXIX), fasc. 3—4, 1979
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

# MIHAI ŞCHIOPU

1916—1979

În ziua de 8 august 1979 s-a stins din viaţă, în urma unui tragic accident pe coasta Mării Negre, conferenţiarul Mihai Şchiopu, strălucit cadru didactic al Facultăţii de tehnologie chimică. Fiu de ţărani, M. Şchiopu s-a născut la 5 noiembrie 1916 în comuna Tîrnauca, judeţul Dorohoi. După absolvirea liceului din Pomîrla, în 1934, el a urmat Facultatea de ştiinţe fizico-chimice de la Universitatea din Iaşi şi Facultatea de chimie industrială de la Şcoala politehnică „Gh. Asachi" din Iaşi, obţinînd licenţa în chimie-fizică (1939) şi diploma de inginer chimist (1941). În tot timpul studenţiei s-a întreţinut din munca lui.

Încadrat în 1941 ca asistent şi apoi (1942) ca şef de lucrări la disciplina de chimie industrială, M. Şchiopu s-a consacrat cu toate puterile acestor ştiinţe, organizînd laboratoare şi publicînd un manual de laborator şi un curs de Cristalografie geometrică.

După avansarea sa la gradul de conferenţiar, în 1948, a predat un mare număr de cursuri — Geologie tehnică, Instalaţii speciale în industria organică, în industria anorganică, în industria compuşilor macromoleculari, Termotehnică şi altele — şi a devenit în 1954 titularul disciplinei de Chimie fizică.

Avînd o excelentă formație de chimist și de inginer chimist, o foarte bună pregătire matematică și un mare talent de experimentator, M. Șchiopu a putut aduce, într-un timp scurt, cursul de Chimie fizică la nivel modern și a creat, dominant cu mîna lui, un laborator adecvat. În paralel cu acest efort de modernizare a cursului și laboratorului, M. Șchiopu a întreprins studii în domeniul echilibrelor de fază, studii cinetice la temperaturi înalte, a pus la punct noi metode de analiză fizico-chimică și a excelat prin elaborarea unor noi metode și construcția de aparate de măsură în domeniul conductibilității electroliților și a măsurătorilor ebuliometrice.

Lucrările lui evidențiază o mare rigurozitate, un spirit subtil, pătrunzător și inovator.

Devotat învățămîntului și științei, M. Șchiopu a fost un model de exigență față de el însuși și față de studenți. Modest cum numai adevărații oameni de știință știu să fie, profund în gîndirea teoretică și experimentator neîntrecut, M. Șchiopu a reprezentat de-a lungul a patru decenii un factor de bază în progresul didactic și științific al facultății și un punct de sprijin, oricînd disponibil, pentru toți colegii și colaboratorii săi, pe care îi uimea prin extraordinara întindere a cunoașterii, printr-o meticulozitate dusă la marginea posibilului și prin cultura lui generală bogată și mereu împrospătată.

A fost membru al Partidului Comunist Român și a fost decorat cu ordine și medalii ale Republicii Socialiste România.

Mihai Șchiopu lasă în Facultatea de tehnologie chimică un gol imens și amintirea vieții și muncii unei personalități excepționale, politalentate și de înaltă puritate morală.

*I. Curievici*